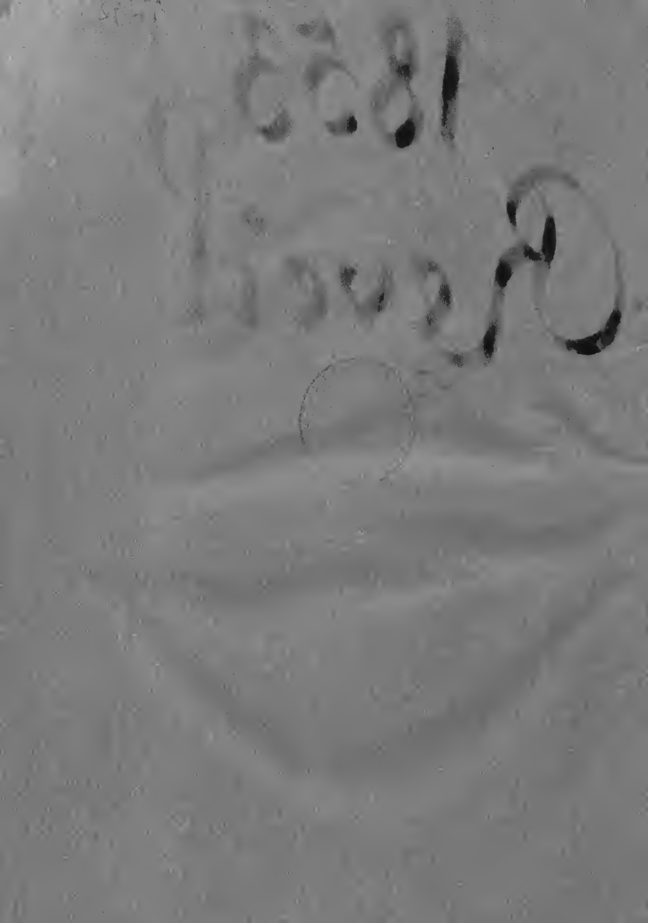
1853
Reveil

P 5.292
1853 (2)

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS
BIBLIOTHÈQUE



P. 5292 (1853)²

UNIVERSITÉ de France.

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE DE PARIS.

ACADÉMIE de Paris.

CONCOURS POUR L'AGRÉGATION.

DISCUSSION DES DIVERS PROCÉDÉS

EMPLOYÉS POUR L'ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES SUBSTANCES ORGANIQUES;
DÉTERMINATION DE LEUR ÉQUIVALENT.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE, A L'ÉCOLE SPÉCIALE DE PARIS,
le 13 janvier 1853,

PAR P.-O. REVEIL,
Pharmacien; lauréat des hôpitaux et de l'École de pharmacie de Paris;
pharmacien en chef de l'hôpital de l'Ourcine.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

PARIS.
IMPRIMERIE LACOUR ET COMP.,
rue Soufflot, 16.

1853

MEMBRES DU JURY :

Président : M. Bérard.

Juges :

MM. Bussy.
Caventou.
Soubeiran.
Gaultier de Claubry.
Balard.
Boudet.

COMPÉTITEURS :

MM. Figuier.
Robiquet.
Reveil.


BIBLIOTHÈQUE DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE PARIS

DISCUSSION DES DIVERS PROCÉDÉS

EMPLOYÉS POUR L'ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES SUBSTANCES ORGANIQUES; DÉTERMINATION DE LEUR ÉQUIVALENT.

« On peut considérer les matières mises en présence et le résultat obtenu comme une équation algébrique : et en supposant successivement chacun des éléments de cette équation inconnus, j'en puis tirer une valeur et rectifier ainsi l'expérience par le calcul et le calcul par l'expérience. » LAVOISIER.

Dans l'analyse élémentaire des substances organiques on cherche à déterminer la nature des corps qui les constituent, et les proportions dans lesquelles ils sont combinés. Tous les corps organiques contiennent du carbone, presque tous renferment de l'hydrogène, dans le plus grand nombre des cas de l'oxygène, souvent de l'azote et quelquefois d'autres éléments, tels que le soufre, le phosphore, le chlore, l'iode, le fer, le platine, etc. De cette composition on a fait la classification fort simple et suffisante pour le cas qui nous occupe : 1° substances non azotées; 2° substances azotées; 3° substances qui, outre les quatre éléments constitutifs, contiennent du soufre, du phosphore, etc. Nous indiquerons d'abord les procédés à l'aide desquels on reconnaît facilement à quel groupe appartient une substance qu'on se propose d'analyser.

Divers procédés ont été indiqués pour constater la présence de l'azote dans les matières organiques; parmi les moyens proposés,

les suivants sont le plus souvent mis en usage : 1° si on introduit une substance azotée dans un tube éprouvette et que l'on chauffe fortement celui-ci, il se dégagera du carbonate d'ammoniaque, facile à reconnaître à son odeur et à son action sur le tournesol rougi; 2° le dégagement d'ammoniaque se fera plus abondamment, si la matière azotée est chauffée avec la potasse; 3° enfin lorsque la quantité d'azote est très minime, ou que l'on n'a qu'une très petite quantité de matière à sa disposition, M. Lassaigne conseille de calciner la matière au rouge obscur avec du potassium en excès, en ayant le soin d'opérer à l'abri de l'air. Le produit étant délayé dans une petite quantité d'eau distillée froide, on obtient une liqueur alcaline qui, mêlée à un sel ferroso-ferrique, produira un précipité verdâtre ou jaunâtre, passant au bleu par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Toute substance qui ne présentera pas les réactions que nous venons d'indiquer sera exempte d'azote : elle sera composée de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, ou bien de carbone et d'hydrogène, ou enfin de carbone et d'oxygène; cependant elle pourrait renfermer d'autres éléments. Ainsi les matières chlorées ne sont jamais naturelles, il en est de même de celles qui renferment du platine; dans ce cas on est prévenu d'avance, il n'y a par conséquent pas lieu à faire un essai qualitatif.

Il n'en est pas de même si le soufre est au nombre des éléments; dans ce cas comme pour le phosphore, l'iode et le fer, un essai préliminaire devient indispensable.

Le fer qui existe dans les globules sanguins est reconnu par la calcination; les cendres reprises par un acide laisseront dissoudre le métal, facile à reconnaître à ses caractères chimiques.

On reconnaîtra la présence du soufre dans une substance lorsque en oxydant celle-ci, soit par l'acide azotique concentré, soit par un mélange de cet acide et de chlorate de potasse, on obtiendra de

l'acide sulfurique, facile à reconnaître au moyen d'un sel de baryte.

Pour le phosphore on l'oxyde, par un mélange de nître et de carbonate de potasse, et on constate la présence de l'acide phosphorique formé au moyen de ses réactifs ordinaires.

Quand à l'iode, il suffirait de chauffer la matière avec du carbonate de potasse pur : il formerait un iodure qui, traité par l'acide azotique-azoteux et par l'amidon, donnerait une belle coloration bleue.

Ces considérations préliminaires sont indispensables non-seulement pour la clarté de l'exposition des faits qui vont suivre, mais encore pour la justification de la division de notre travail. En effet, nous le diviserons en cinq chapitres : 1° opérations préliminaires à l'analyse ; 2° analyse des matières non azotées ; 3° analyse des matières azotées ; 4° analyse des matières renfermant des éléments autres que le carbone, l'hydrogène, l'oxygéne et l'azote ; 5° enfin la détermination des équivalents des matières organiques appartenant à l'un de ces trois groupes.

CHAPITRE PREMIER.

DÉTERMINATION DU PRINCIPE IMMÉDIAT.

Quelle que soit la composition de la matière, la première chose à faire avant de la soumettre à l'analyse, c'est de déterminer si cette matière est un principe immédiat pur, ou une combinaison définie de plusieurs principes immédiats, ou bien si elle doit être regardée comme un mélange de deux ou plusieurs principes immédiats ; pour arriver à ce but, divers moyens peuvent être employés, nous les signalerons succinctement ; mais parmi ceux-là il en est un qui est si fécond dans ses résultats, que je crois indispensable de l'indi-

quer brièvement, je veux parler de la méthode des dissolvants, que nous devons à M. Chevreul et dont je vais exposer le principe.

Supposons que pour dissoudre une substance organique A il faille 100 parties d'un liquide B : on prend la matière A, et après l'avoir divisée si elle est solide, on la traite par dix parties de B et on agite jusqu'à saturation, on décante la dissolution, et sur le résidu on met 10 nouvelles parties de B; on opère comme en premier lieu, et on obtient une seconde dissolution; on continue les traitements jusqu'à ce que toute la matière A soit dissoute, ou jusqu'à ce qu'elle ne cède plus rien au liquide B. La substance pourra être traitée successivement de la même manière par divers dissolvants qui pourront être l'eau, l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, etc.

1° Si la matière a été complétement dissoute et que les dissolutions partielles soient homogènes, physiquement et chimiquement, et si étant évaporées les dissolutions laissent un résidu du même poids, on pourra conclure qu'on a opéré sur un principe immédiat; on aura une certitude d'autant plus grande, qu'on aura opéré dans des conditions différentes et avec un plus grand nombre de dissolvants;

2° Si la matière est incomplétement dissoute, ou qu'elle donne des solutions hétorogènes, il est certain que l'on a opéré sur un mélange de plusieurs principes immédiats;

3° Dans le cas où la matière serait décomposée par le dissolvant, il faudrait examiner si le corps n'est pas un sel dont on pût séparer la base et l'acide.

La pureté d'un principe immédiat peut d'ailleurs être démontrée par d'autres moyens : on peut recourir à des agents mécaniques, à des différences de densité, au point d'ébullition qui doit être constant dans un principe immédiat; au point de fusion ou de solidification, à la congélation qui peut, dans certains cas, séparer l'eau; à la forme cristalline si le corps est cristallisable : s'il ne l'est pas, on

le combinera avec un corps qui pourra fournir un composé susceptible de cristalliser.

Toutefois, ajoutons qu'il serait quelquefois hasardeux de se prononcer sur la pureté d'une substance, lorsqu'on aura employé un seul de ces moyens ; en effet, la forme cristalline peut varier selon les circonstances dans lesquelles la substance a été placée, et on voit quelquefois le point d'ébullition varier dans un principe immédiat, parce que celui-ci aura perdu de son eau de constitution ; ou bien comme dans le cas de l'acide œnanthique, parce que la substance se dédouble en deux produits l'un plus hydraté qui distille, l'autre moins hydraté qui bout à une température plus élevée.

Enfin, ajoutons encore qu'une matière organique exempte de substances inorganiques doit brûler sans aucun résidu, lorsque, placée sur une lame de platine, on la chauffe fortement à la flamme d'une lampe à alcool.

DESSICATION DE LA MATIÈRE.

Une seconde condition à remplir avant de soumettre une substance organique à l'analyse élémentaire, c'est de la dessécher complétement, c'est-à-dire de la priver de toute l'humidité hygroscopique, et de faire plus tard la pesée de telle sorte, qu'elle ne puisse en absorber pendant l'opération.

Divers appareils ont été proposés pour opérer cette dessication, tous sont bons lorsqu'on les emploie convenablement ; je me contenterai donc de les indiquer sommairement ; ajoutons, cependant que, lorsqu'on a affaire à des substances altérables à l'air, soit à chaud, soit à froid, il est bon d'opérer dans un courant d'hydrogène, d'azote ou d'acide carbonique.

La méthode la plus simple de dessication consiste à placer la substance dans un espace circonscrit à côté d'un corps avide d'eau ;

M. Brunner introduit dans un flacon à large ouverture une couche épaisse de chlorure de calcium fondu ; après avoir mis la substance dans une capsule, il place celle-ci sur un support qui repose sur le chlorure de calcium, et après avoir fermé le flacon, il le porte dans un bain-marie convenablement chauffé. Mais comme la dessication est favorisée par le vide, il vaut mieux opérer sur le récipient de la machine pneumatique ; il est vrai de dire que celle-ci pourrait être endommagée dans le cas où la substance à sécher dégagerait des vapeurs acides ou ammoniacales, on se sert alors d'une cloche renversée, l'ouverture en haut, et par une disposition particulière on absorbe les vapeurs par de la pierre ponce impreignée d'un acide ou d'un alcali, selon les circonstances; mais il vaut mieux, le plus souvent, faire usage d'un des appareils suivants :

M. Gay-Lussac s'est servi d'une étuve en cuivre, présentant la forme d'une boîte à double paroi, dont l'intervalle contient, soit de l'eau, soit de l'huile de pied de cheval, selon la température à laquelle on veut dessécher; cette boîte est percée de deux ouvertures à la partie supérieure : l'une, qui communique avec l'intérieur de l'étuve, sert à introduire un thermomètre et à déterminer un courant d'air, l'autre sert à introduire le liquide, et peut aussi laisser pénétrer un thermomètre qui donne la température du bain; la cavité intérieure peut être divisée en deux ou plusieurs étages. Enfin la partie antérieure de la boîte présente une porte : l'étuve est chauffée, soit avec une lampe, soit au charbon.

M. Liebig se sert d'un tube en forme d'U dans lequel on place la matière, et on détermine un courant d'air sec, froid ou chaud, par un écoulement d'eau.

M. Soubeiran a décrit un appareil à sécher à 100°, dans un courant d'air sec et chaud produit par un aspirateur.

L'appareil de M. Gmelin diffère de celui de M. Liebig, en ce que l'air est forcé de se tamiser à traver une substance hygroscopique. M. Marignac a heureusement modifié l'appareil de M. Gmelin, en

ce qu'on peut à la fois filtrer, laver et sécher les précipités. Enfin, M. Mitscherlich a adapté au tube de Liebig une pompe à main, qui sert à faire passer un courant d'air continu dans le tube ; cette modification ne sera profitable que dans le cas où la substance à dessécher retiendrait l'eau avec opiniâtreté; dans les circonstances ordinaires, il est fatiguant de manœuvrer la pompe pendant plusieurs heures.

On peut s'assurer de la parfaite dessication d'une substance, en la pesant plusieurs fois, jusqu'à ce qu'on obtienne deux pesées concordantes, ou bien en introduisant la matière dans un tube long et étroit parfaitement sec et fermé à une extrémité, et en chauffant à une température éloignée du point de décomposition. Si la matière ainsi chauffée n'était pas suffisamment desséchée, la partie froide du tube se recouvrirait de rosée.

Toutes les substances organiques étant volatilisées ou décomposées par la chaleur, il est indispensable de modérer la température pendant la dessication ; il faut aussi se tenir en garde contre le phénomène signalé par M. Pelouze et qu'il a désigné sous le nom de *combustion blanche*, et dans lequel une substance parfaitement desséchée continue à donner de l'eau ; dans ce cas, l'eau ne préexiste pas. L'acide gallique présente ce phénomène, mais presque toujours il est annoncé par un léger changement de coloration ou d'apparence.

Il est aussi indispensable de dessécher les liquides : pour cela on les mélange avec des corps avides d'eau, qu'on sépare par la décantation, si la substance desséchante n'est pas miscible au liquide ; dans le cas contraire, on a recours à la distillation.

Quant aux gaz, on leur fait traverser des corps avides d'eau, tels que le chlorure de calcium ou les acides phosphorique, sulfurique, etc.; le choix est fixé par la nature des gaz.

Dans le cas où on voudrait déterminer la quantité d'eau dégagée pendant la dessication, on y parviendrait en pesant la substance

avant et après l'opération, et en absorbant l'eau dégagée au moyen d'un corps hygroscopique préalablement pesé, et dont l'augmentation de poids donnera un moyen de contrôle. Toutefois, si la substance était très efflorescente, on ne pourrait la dessécher qu'imparfaitement, en la comprimant entre des doubles de papier Joseph : d'ailleurs, toujours avant de chercher à déterminer l'eau d'une substance, il faut s'assurer si elle est efflorescente ou déliquescente. M. Pelouze a proposé, dans ce but, de broyer la substance, qu'on suppose être efflorescente, avec un sel déliquescent qui, d'ailleurs, ne pourra produire aucune réaction. Le sel déliquescent enlève l'eau à la substance efflorescente et le mélange devient liquide.

Enfin, il est important pour les substances très hygrométriques de prendre certaines précautions pendant les pesées; il faut surtout proscrire l'emploi des verres de montre ou des flacons à large ouverture, il vaut mieux faire usage d'un creuset en platine à parois minces, muni de son couvercle et taré, que l'on pèse après l'introduction de la matière pour obtenir son poids. M. Liebig propose pour les pesées l'emploi d'un tube cylindrique et étroit; mais il est plus difficile d'enlever toute la substance de ce tube que du creuset en platine, surtout lorsque la matière est pulvérisée. Toutes ces précautions étant bien observées, on peut alors procéder à l'analyse.

MATIÈRES ORGANIQUES NON AZOTÉES.

Les anciens chimistes n'avaient aucune idée sur la composition des substances organiques, cependant ils comprenaient toute l'importance qui se rattachait à cette composition, car un grand nombre d'entre eux, Nicolas Lefèvre en particulier, cherchèrent à résoudre ce problème au moyen de la distillation sèche. Aujourd'hui que l'action de la chaleur sur les matières organiques a été mieux étudiée,

nous comprenons facilement les grandes différences qui existent entre les résultats obtenus par les anciens chimistes, parce que nous savons que les produits de la distillation sèche varient selon le moment où ils ont été recueillis, et selon la manière dont la chaleur a été conduite.

C'est dans le but d'obtenir des produits de décomposition en quantité plus constante que Berthollet proposa de faire passer les produits de la chaleur sur les matières organiques, à travers un tube en porcelaine chauffé au rouge et contenant des fragments de la même substance ; alors il restait dans ce tube des quantités insignifiantes de carbone, tandis que les récipients contenaient de la vapeur d'eau, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène : ce procédé était impraticable.

Au premier abord il semblerait que le moyen le plus simple à employer pour déterminer les éléments d'une matière organique serait d'isoler ces éléments les uns des autres ; mais de même qu'en chimie minérale, il est plus exact de doser les corps en les faisant entrer dans une combinaison définie, facile à obtenir et à isoler ; de même, dans l'analyse organique il est plus simple de se procurer les éléments unis à d'autres, de façon à constituer des combinaisons d'une composition connue, et dont la quantité sera facile à déterminer avec exactitude ; l'azote seul pourra être dosé à l'état libre.

Cette vérité fondamentale et tellement féconde, qu'elle a été le point de départ de la chimie organique : nous la devons au génie de Lavoisier, au fondateur de la chimie moderne, et nous pouvons dire de suite que les divers procédés proposés pour arriver à reconnaître la composition des matières organiques ne sont que des modifications très heureuses du principe de Lavoisier ; ces procédés sont tellement nombreux, qu'un grand nombre d'entre eux n'ont été employés que par leurs auteurs : aussi me contenterai-je de discuter ceux qui sont réputés par leur exactitude, ou par la recom-

mandation qui s'attache au nom des chimistes qui les ont proposés.

Il me paraît plus convenable de suivre un ordre chronologique, de préférence à un autre qui se présenterait naturellement à l'esprit : ce dernier consisterait à classer dans un groupe les procédés dans lesquels les éléments ou leurs combinaisons sont dosés en volumes ; tandis que le second groupe renfermerait les procédés où les mêmes produits sont pesés ; et on pourrait même en établir un troisième, ce serait celui qui comprendrait les procédés dans lesquels les deux moyens de dosage sont réunis et peuvent ainsi se contrôler l'un par l'autre. Différentes considérations me font préférer l'ordre indiqué ; mais je saisirai cette occasion pour me prononcer au sujet de cette divergence des chimistes, dont les uns préfèrent doser par volumes et les autres peser.

MM. Gay-Lussac et Thénard pensent qu'il est important de «doser autant que possible une substance à l'état gazeux, et même s'il se peut, engager un corps gazeux dans une combinaison définie et encore gazeuse, mais dans laquelle le corps que l'on veut évaluer occupe un espace plus considérable. » Partant de ce principe, quelques auteurs, M. Persoz entre autres, préfèrent mesurer l'acide carbonique au lieu de le peser ; il vaut mieux, sans contredit, employer la balance, parce que cet instrument répond mieux d'un milligramme que la mesure d'un centimètre cube; en outre, la combustion peut s'opérer plus rigoureusement, parce qu'on peut élever la température autant qu'on le veut quand on pèse l'acide carbonique, tandis que lorsqu'on le mesure l'oxyde de cuivre peut laisser dégager de l'oxygène, comme l'ont démontré MM. Favre et Maumenée, et dans ce cas, on le conçoit, l'oxygène dégagé augmenterait le volume de l'acide carbonique.

Lavoisier brûlait les matières organiques dans des grandes cloches remplies d'oxygène, au moyen d'un miroir ardent; il convertissait aussi leur charbon en acide carbonique, l'oxygène et

l'hydrogène en eau; le poids de l'acide carbonique et celui de l'eau servait à calculer la composition de la substance organique. Ce dernier principe est la base des procédés actuels; mais les appareils de Lavoisier étaient compliqués et le résultat des analyses peu exact. D'ailleurs, il arrivait quelquefois que l'appareil faisait explosion, de sorte qu'on dut chercher d'autres moyens.

Théodore de Saussure modifia le procédé de Lavoisier, et, pour rendre la combustion moins rapide, il mélangeait la substance organique avec du sable et opérait dans un excès d'oxygène. Abildgaard distillait les matières avec de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse; mais ce procédé dut être abandonné, parce que la combustion était incomplète. En effet, au lieu de brûler complètement les substances ternaires qui peuvent être représentées par du carbone et les éléments de l'eau, ce mode d'oxydation donnait naissance à des produits variables, parmi lesquels se trouve l'acide formique, qui était inconnu à l'époque où le procédé fut indiqué. Brunner fit plus tard usage de l'oxygène atmosphérique pour opérer la combustion. J'aurai l'occasion de revenir plus tard sur ce procédé.

Prout et Hermann entrèrent dans une voie meilleure, en brûlant les matières organiques avec du bioxyde de cuivre dans un volume déterminé d'oxygène. Ce procédé est aujourd'hui abandonné.

On sait que le carbone d'une substance organique brûle dans l'oxygène sans que le volume de ce gaz soit changé, tandis que l'hydrogène altère ce volume; de sorte que si une matière organique renferme de l'hydrogène relativement à l'oxigène, dans un rapport plus grand que dans l'eau, il y a diminution de volume. Si c'est l'oxigéne qui est en excès, le volume de l'acide carbonique est plus grand que celui de l'oxygène employé, ce qui prouve suffisamment que l'oxygène de la matière organique a concouru à la combustion; tandis que le volume des gaz ne change pas si l'hydrogène et l'oxygène existent dans les proportions de l'eau. Pour

rendre ces faits plus clairs, nous empruntons à l'ouvrage de MM. Pelouze et Frémy l'exemple suivant :

Si l'on brûle dans un excès d'oxigène, soit 10 équivalents, les matières suivantes choisies arbitrairement : 1° CH^4O^2, 2° CH^2O^4, 3° CH^4O^4, on aura

$$1^\circ\ CH^4O^2 + \underbrace{O^{10}}_{10\ \text{vol.}} = \underbrace{CO^2}_{2\ \text{vol.}} + {}^4HO + \underbrace{O^6}_{6\ \text{vol.}}$$ le volume des gaz diminué.

$$2^\circ\ CH^4O^2 + \underbrace{O^{10}}_{10\ \text{vol.}} = \underbrace{CO^2}_{2\ \text{vol.}} + H^2O^2 + \underbrace{O^{10}}_{10\ \text{vol.}}$$ *id.* augmenté.

$$3^\circ\ CH^4O^4 + \underbrace{O^{10}}_{10\ \text{vol.}} = \underbrace{CO^2}_{2\ \text{vol.}} + H^4O^4 + \underbrace{O^8}_{8\ \text{vol.}}$$ *id.* n'a pas changé.

Un grand nombre de chimistes ont basé leurs procédés sur ces principes, et on conçoit que la présence de l'azote ne porterait aucun changement à ces appréciations ; car il serait facile d'absorber l'acide carbonique par la potasse, l'oxygène par le phosphore : l'azote resterait seul. Toutefois, dans quelques cas il pourrait se former des composés azoteux aussi absorbables par la potasse, ce qui amènerait de grandes erreurs ; d'ailleurs, ce procédé est seulement important sous le point de vue théorique.

Berzelius basait un procédé sur la propriété que possèdent les substances organiques de réduire facilement certains oxydes métalliques, comme la litharge ou le minium ; mais comme ces oxydes sont rarement purs, et que d'ailleurs l'opération était longue et difficile, cet illustre chimiste n'obtint que des résultats approximatifs.

Si c'est à Lavoisier que revient l'honneur d'avoir indiqué le premier la méthode analytique, c'est à Gay-Lussac et Thénard que l'on doit attribuer celui d'avoir indiqué un procédé exact d'analyse des matières organiques ; leur important travail, qui date de 1810, leur servit à déterminer, d'une manière précise, la composition d'un grand nombre de principes immédiats, aussi doit-on regarder

ces illustres chimistes comme les fondateurs de l'analyse organique. Au lieu d'employer l'oxygène gazeux, comme on l'avait fait jusqu'à cette époque, Gay-Lussac et Thénard eurent recours au chlorate de potasse pur et fondu. Ce corps renferme en effet des quantités considérables d'oxygène, qu'il perd facilement : leur procédé consistait donc à mélanger le chlorate de potasse avec la matière organique dans des proportions connues ; ils faisaient avec ce mélange et de l'eau de petites boulettes qui étaient séchées à 100°. L'appareil à combustion était composé d'un tube que l'on pouvait chauffer à volonté ; ce tube était surmonté d'un entonnoir armé d'un robinet, qui ne pouvait donner passage à l'air, quelle que fût sa position, mais qui présentait une petite cavité dans laquelle une boulette pouvait se loger, de sorte qu'à chaque tour de robinet une des boulettes tombait dans le tube chauffé et s'y enflammait, après avoir fait brûler quelques boulettes non pesées afin de chasser l'air du tube, et de manière à remplir l'appareil avant l'expérience d'un gaz identique avec celui qui devait rester à la fin ; on brûlait alors un poids connu de boulettes, et le gaz qui se dégageait par un tube placé à la partie latérale se rendait dans une cloche placée sur le mercure ; lorsque la matière employée n'était pas azotée, les produits gazeux ne renfermaient que de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau et de l'oxygène en excès provenant du chlorate de potasse. Après avoir absorbé l'acide carbonique par la potasse, le résidu donnait l'oxygène ; on obtenait l'eau en retranchant le poids de l'acide carbonique et de l'oxygène dégagé de celui de la matière organique et de l'oxygène contenu dans le chlorate de potasse ; de sorte que le volume de l'acide carbonique obtenu donnait le poids du carbone, la composition connue de l'eau permettait de calculer le poids de l'hydrogène ; pour obtenir le poids de l'oxygène, il suffisait de soustraire du poids de l'oxygène dégagé dans l'expérience et de celui contenu dans l'eau et l'acide carbonique, le poids de l'oxygène du chlorate de potasse employé.

J'ai déjà dit que cette méthode était très exacte ; mais, outre la grande habileté qu'elle exige, elle présente des inconvénients graves Ainsi, il arrive souvent que la combustion est assez rapide pour déterminer la projection de la matière. Pour obvier à cet inconvénient, Berzelius modérait la combustion en ajoutant du chlorure de sodium au chlorate de potasse. D'ailleurs il arrivait que les matières volatiles distillaient sans être brûlées, et si les matières étaient azotées, il se formait des vapeurs nitreuses ; mais le plus grave inconvénient est sans contredit le dosage de l'eau par soustraction, de sorte que les erreurs portaient sur l'hydrogène, dont l'équivalent est le plus léger de tous les corps simples : cette considération était surtout importante lorsqu'on opérait sur des matières organiques dont l'équivalent était très élevé, comme les corps gras, par exemple ; pour ceux-ci, d'ailleurs, la combustion complète du carbone est tellement difficile, qu'il me paraît peu probable qu'elle eût pu s'effectuer par ce procédé.

Les auteurs de la méthode que nous venons d'indiquer étaient bien pénétrés des inconvénients que nous avons signalés ; aussi Gay-Lussac proposa bientôt après de substituer le bi-oxyde de cuivre au chlorate de potasse. Cette substitution a fait de l'analyse organique ce qu'elle est aujourd'hui, c'est-à-dire une des opérations des plus simples et des plus exactes de toute la chimie.

Avant de discuter les divers procédés dans lesquels on fait usage du bi-oxyde de cuivre, il est indispensable d'indiquer quel est celui qu'il convient d'employer, et de dire celui qu'il faut rejeter. Il ne faut jamais faire usage du bi-oxyde de cuivre, obtenu par précipitation de ses sels, parce que d'après les expériences de Berzelius il retient obstinément une petite quantité de l'alcali qui a servi à la précipitation, et on conçoit, dès lors, que cet alcali retiendrait une certaine quantité de l'acide carbonique formé ; de plus, dans quelques circonstances cet oxyde précipité pourrait donner lieu à une combustion trop rapide en raison de sa très grande division. Les

expériences répétées de M. Dumas lui ont prouvé qu'il fallait donner la préférence au bi-oxyde de cuivre obtenu par un des quatre procédés suivants; on est d'ailleurs guidé dans le choix par la nature de la substance qu'on veut brûler.

Les oxydes dont M. Dumas recommande l'emploi sont : 1° Les planures de cuivre oxydées par le grillage à la moufle; 2° la poussière qu'on obtient en les battant dans un mortier de bronze; 3° l'oxyde formé par la combustion du residu de la distillation de l'acétate de cuivre; 4° l'oxyde formé par la décomposition du nitrate. Un seul de ces oxydes peut suffire, mais il vaut mieux les avoir tous à sa disposition; on les conserve dans des flacons bouchés à l'émeril, dans lesquels ils ont été renfermés chauds. Cependant, comme l'oxyde de cuivre est hygrométrique, il faut le chauffer au moment du besoin, ce qui vaut mieux que de tenir compte de l'eau absorbée, comme a proposé de le faire le docteur Ure; de plus, il faut faire le mélange avec la substance organique dans un mortier sec et chauffé, laver le tube à combustion avec une petite quantité de bi-oxyde de cuivre qu'on met de côté; quant à la planure de cuivre, on l'emploie surtout à remplir les tubes, lorsqu'on à déjà introduit dans ceux-ci le mélange d'oxyde fin et de substance organique; elle sert aussi à achever la combustion des gaz et des vapeurs qui se sont soustraits à l'action de l'oxyde de cuivre fin.

Berzelius avait déjà proposé de placer le tube à combustion horizontalement. Cette disposition fut adoptée par Gay-Lussac. Le mélange de matière et d'oxyde de cuivre est donc placé dans un tube couché dans un long fourneau; ce tube communique au moyen d'un second tube courbé à une éprouvette, maintenue par un support et placée dans une large cloche remplie de mercure; alors on détermine le niveau du mercure dans l'éprouvette, en tenant compte de la température et de la pression; puis on chauffe le tube, mais pas assez pour le déformer et faire varier son volume: mais il est plus simple d'éviter cette cause d'erreur en l'entourant d'un lut

réfractaire et mieux d'une feuille de cuivre gratté; le tube est donc chauffé avec précaution ; l'acide carbonique et la vapeur d'eau se rendent dans l'éprouvette qui se soulève peu à peu, lorsque le volume du gaz ne varie plus; on laisse refroidir l'appareil, l'augmentation de volume du gaz est donc due à l'acide carbonique, que l'on mesure en tenant compte de la tension de la vapeur d'eau.

Pour déterminer l'eau, on fait une seconde opération et on absorbe l'eau formée dans un tube plein de chlorure de calcium, de sorte que la différence de poids de ce tube avant et après l'expérience indique la quantité d'eau formée, et afin qu'il n'en reste pas dans l'appareil; on y ajuste une pompe aspirante : donc dans cette expérience, le carbone est déterminé en volume et l'hydrogène en poids, la différence de poids entre le carbone et l'hydrogène obtenus, et celui de la matière employée, donne le poids de l'oxygène. Ce procédé présente moins de chances d'erreur que le précédent, mais il fut bientôt remplacé par d'autres dont nous allons parler.

M. Chevreul, dans ses belles recherches sur les corps gras, employait une méthode qui consistait à brûler une matière organique par l'oxyde de cuivre, dans un volume connu d'air, et à déterminer le volume et la nature des gaz produits. On emploie pour opérer la combustion un tube de verre d'une capacité de 26 centimètres cubes, on y introduit la matière pesée et une quantité connue de by-oxide de cuivre fin; les gaz passent ensuite sur une colonne de planure de cuivre oxidé, on connaît aussi exactement le poids du tube; le tube à combustion communique au moyen d'un second tube, d'une longueur 0^{m} 760 avec un flacon étroit et gradué placé sur le mercure; la capacité des tubes à combustion et à dégagement a été déterminée au moyen du mercure, de sorte qu'en connaissant la densité et le poids du cuivre grillé et de l'oxyde, la densité et le poids de la matière organique, il est facile de déterminer le volume de chacune de ces substances; or, si on

fait la somme des volumes, les soustrayant de la capacité des tubes ou à la quantité d'air qui s'y trouve, la combustion finie on laisse refroidir l'appareil, le mercure monte dans le tube à dégagement, on note la hauteur de cette colonne de mercure, et on en tient compte pour la détermination des gaz contenus dans les deux tubes. Le tube à combustion étant alors pesé, il présente une différence de poids, qui provient de ce que l'oxyde a perdu de l'oxygène et de ce que la matière organique a été brûlée; il reste alors, pour connaître la composition de la matière organique, à déterminer la quantité de gaz restée dans le tube après l'opération, la proportion de l'acide carbonique, de l'oxygène, de l'azote contenus dans les produits de la conbustion, ainsi que celle du carbone de l'hydrogène, qui avaient pu échapper à l'action oxydante. En effet, M. Chevreul a reconnu que dans la combustion des corps gras, une petite quantité d'hydrogène carboné échappait à l'action de l'oxyde de cuivre; ce fait rend l'analyse plus difficile et parfois incertaine; d'ailleurs cette méthode est longue, et on lui en préfère une plus simple que nous discuterons dans quelques instants.

Mitscherlich avait proposé comme agent de combustion un mélange de by-oxide de cuivre et de chlorate de potasse pour les substances riches en carbone, mais on a alors à redouter des explosions. Gay-Lussac avait indiqué l'usage du bi-oxyde de manganèse; MM. O. Henry et Plisson, celui du bi-oxyde de mercure; enfin dans certains cas, comme nous le verrons plus tard, on se trouve bien de l'emploi du chromate de plomb fondu.

Les divers procédés que nous venons d'indiquer ne donnent aucun moyen de controle. M. Persoz après avoir essayé l'usage de la litharge, des sulfates de potasse et de baryte, comme agents de combustion, s'est arrêté à l'emploi du suffate de bi-oxyde de mercure pur; sa méthode est analogue à celle de Gay-Lussac et Thénard. Dans ce cas, l'oxygène est produit par l'acide et par la base, et les gaz obtenus sont l'acide carbonique et l'acide sulfureux, plus de l'azote, si

la matière en contient. On cherche à déterminer un rapport entre ces trois gaz; pour cela on fait deux expériences : dans la première on absorbe par la potasse les gaz carbonique et sulfureux, dans la seconde on absorbe l'acide sulfureux seulement au moyen d'une solution de bi-chromate de potasse dans un équivalent d'acide sulfurique.

A chaque vol. d'acide carbonique correspond un vol. d'acide sulfureux produit par la combustion du charbon. L'acide sulfureux en excès représente son double volume d'hydrogène, de sorte que pour les substances qui peuvent être représentées par du carbone et les éléments de l'eau, il se dégage volumes égaux d'acides sulfureux et carbonique, pour celles au contraire qui ne contiennent que du carbone et de l'oxygène, le volume de l'acide carbonique est en excès sur celui de l'acide sulfureux, et la différence représente la quantité d'oxigène qui était dans la substance analysée Si la matière sur laquelle on opère peut être représentée par du carbone, de l'eau, et de l'hydrogène en plus; c'est l'acide sulfureux qui sera en excès, et cet excès multiplié par deux, représentera le volume d'hydrogène en plus qui se trouvait dans la substance. Comme moyen de controle. M. Persoz propose d'évaluer la quantité de mercure réduit ; et de recueillir et peser l'eau produite par la combustion : ce procédé fort intéressant sous le point de vue théorique, est cependant d'une exécution longue et difficile ; il n'est pas employé.

Le procédé que nous allons décrire rapidement est dû à M. Liebig, c'est le seul employé aujourd'hui; outre sa très grande simplicité il est d'une exactitude rigoureuse, cependant il exige des précautions nombreuses et très minutieuses que nous ne pourrons pas consigner ici, mais il est d'une exécution facile Voici en quoi il consiste :

On prend généralement 5 décigrammes de substance à analyser, si elle est pauvre en hydrogène et surtout en carbone, on en prend 2 ou 3 grammes. Après l'avoir pesée avec lesprécautions indiquées

plus haut, on la mêle exactement dans un mortier avec 30 ou 40 grammes de bi-oxyde de cuivre préalablement chauffé au rouge ; le mélange est introduit dans un tube de verre réfractaire, entouré d'une feuille de cuivre gratté ou de clinquant. Ce tube, long de 50 à 60 centimètres, doit être exempt de plomb, d'un diamètre de 8 à 10 millimètres, ouvert et bordé à son extrémité antérieure ou supérieure, étiré en pointe et recourbé à l'extrémité postérieure ou inférieure. Comme je l'ai déjà dit, il faut laver le mortier et le tube avec une petite quantité de bi-oxyde de cuivre qu'on met de côté. Le tube bien sec est tenu dans une position verticale : on y introduit un peu de planure de cuivre grillée puis environ 2 centimètres, de bi-oxyde de cuivre pur, puis le mélange qu'on verse directement du mortier ou bien qu'on reçoit sur une feuille de cuivre ou de platine. On lave alors le mortier avec une nouvelle quantité de bi-oxyde de cuivre, qu'on verse aussi dans le tube et qu'on achève de remplir avec du bi-oxyde de cuivre jusqu'à 3 centimètres environ de son ouverture. Cette opération doit s'exécuter avec promptitude parce que le bi-oxyde de cuivre est hygrométrique. Si on craignait qu'il eut absorbé l'humidité, on pourrait ajuster au tube disposé comme je viens de le dire une pompe pneumatique de Gay-Lussac en interposant entre la pompe et le tube; du chlorure de calcium fondu, mais en général cette précaution devient inutile; si cependant on jugeait à propos de l'employer il faudrait avoir le soin de lever le piston avec lenteur de peur d'entraîner le bi-oxyde de cuivre ; d'ailleurs si la subtance n'est pas altérable par une chaleur modérée on peut chauffer le tube à un bain de sable.

L'appareil étant ainsi disposé, on y adapte un tube droit, renflé ou non, rempli de chlorure de calcium fondu, ou bien des tubes en U renfermant divers corps desséchants, tels que l'acide sulfurique concentré, un mélange du même acide et de la pierre ponce calcinée, etc. etc.. Quels qu'ils soient, ces tubes sont pesés avant et après la combustion ; leur augmentation de poids donne la quantité d'eau

formée, ce qui permet de calculer la quantité d'hydrogène; après le tube desséchant on a adapté un tube à boules de Liébig, contenant une solution concentrée de potasse caustique de 1, 27 de densité. Ce tube pesé, son augmentation de poids donne exactement la quantité d'acide carbonique formé, d'où il est facile d'obtenir la quantité de carbone; de sorte qu'étant connues les proportions d'hydrogène et de carbone, la différence avec la quantité de matière organique employée représente le poids de l'hydrogène.

On le voit, cet appareil est d'une simplicité extrême; mais il pourrait donner des erreurs, si on opérait mal : ainsi il faut s'assurer si toutes les jointures sont exactement fermées. Pour cela, on aspire légèrement le tube de Liébig pour faire sortir quelques bulles d'air. Si l'appareil tient, le liquide des boules, supportant une pression extérieure plus forte, ne sera pas en équilibre, mais si les jointures laissent pénétrer l'air, l'équilibre se rétablit : dans ce cas il faut remonter l'appareil.

Le tube à combustion, placé dans un fourneau spécial, doit être un peu incliné d'arrière en avant; on le chauffe doucement d'avant en arrière, et on limite la chaleur sur tel ou tel point au moyen de diaphragmes en tôle : et, à mesure qu'on avance vers la partie postérieure, on maintient au rouge sombre les parties déjà chauffées; on place quelques charbons allumés vers la partie effilée du tube, dans le cas où une portion de matière volatile irait s'y condenser. Plusieurs indices permettent de juger la marche de l'opération : si le dégagement des gaz se fait régulièrement et qu'il cesse tout-à-coup, c'est un bon signe, alors la pression se faisant de dedans en dehors, le liquide montera dans la seconde branche des tubes à boules; mais si les choses restaient dans cet état, un vide étant fait dans l'appareil l'air rentrerait; alors pour obvier à ce petit inconvénient, on brise la partie effilée du tube à combustion, et on aspire par le tube à boules, de manière à déterminer un courant d'air qui chasse la vapeur d'eau et l'acide carbonique qui auraient pu rester dans

l'appareil ; mais, afin d'éviter la surcharge qu'apporterait l'acide carbonique extérieur, on a adapté à la partie effilée du tube à combustion un petit tube étroit, rempli de fragments de potasse. L'opération marche mal, si les gaz qui se dégagent sont nuageux, s'ils ont une saveur empyreumatique, quoique transparents; si on aperçoit du charbon sur les portions d'oxyde réduit qui avoisinent la matière ; enfin si l'opération est lente, quoique le tube soit incandescent.

Lorsque l'opération est finie et que l'appareil est démonté, on procède aux pesées ; mais il est important de ne les faire que lorsque les tubes seront refroidis ; pesés chauds, ils pourraient accuser un poids moindre que celui qu'ils ont réellement, soit parce que l'état hygrométrique n'est pas le même, soit parce que un corps chaud placé sur le plateau de la balance pourrait déterminer un courant d'air et soulever ce plateau.

Si l'on avait à opérer sur des substances solides très volatiles (*les stearoptènes*) il pourrait se faire qu'une portion de la matière échappe à la réaction ; alors il est indispensable de mettre à la partie antérieure du tube, au-dessus du mélange d'oxyde et de matière, une couche plus forte de bioxyde de cuivre ; on doit aussi, dans ce cas, conduire l'opération avec une extrêmelenteur. Si, au contraire, la matière est fixe et fusible, on l'introduira à l'état solide et on l'enfermera dans une coupelle de platine ou un petit tube. Dans le cas d'un corps liquide il est rare qu'on puisse le mélanger directement avec l'oxyde, cependant cela peut se pratiquer pour les acides gras fixes ; mais il est plus simple d'enfermer les liquides dans une ou plusieurs petites ampoules fermées qui se cassent par la dilatation du liquide ou par la formation des vapeurs, ou bien on fait un trait de lime aux ampoules au moment de les introduire dans le tube.

Mais il est certaines substances très riches en carbone, comme l'ulmine, les corps gras, le sucre, qui ne peuvent être brûlées com-

plétement par l'oxyde de cuivre ; alors on pourra faire passer un courant d'air prolongé en adaptant un aspirateur au tube à boules, et en ayant le soin d'ajuster à la partie postérieure effilée du tube à combustion un petit tube plein de potasse , de façon à retenir l'acide carbonique de l'air ; par ce moyen la combustion peut être complète, mais l'opération est très longue. MM. Dumas et Stass ont proposé de mettre à la partie effilée du tube un mélange de chlorate de potasse et de bi-oxyde de cuivre, mais alors les explosions sont à redouter, surtout si on fait usage du bi-oxyde de cuivre obtenu par précipitation. M. Payen place le chlorate dans une cornue qu'il adapte au tube à combustion; la cornue chauffée à la fin de l'opération laisse dégager de l'oxygène et brûle le carbone qui aurait échappé à la première combustion. MM. Deville et Laurent ont proposé de faire passer un courant d'oxygène contenu dans un gazomètre : ce moyen permet de régulariser l'opération en ménageant autant qu'on le désire le courant d'oxygène ; enfin on pourrait faire usage du bi-chromate de plomb qui, sous un même volume , contient deux fois et demi autant d'oygène que le bi-oxyde de cuivre , ce sel présente d'ailleurs un autre avantage, c'est qu'il n'est nullement hygrométique , il faut seulement avoir le soin de l'employer fondu.

Dans le cas où on aurait à analyser des sels à base alcaline, les procédés que nous venons d'indiquer seraient insuffisants, parce que les alcalis retiennent obstinément l'acide carbonique. M. Dumas propose d'ajouter au mélange de matière et de bi-oxyde de cuivre un peu d'acide antimonieux qui sature la base ; M. Gaultier de Claubry arrive au même but en employant le phosphate cuivrique.

Nous devons encore à Gay-Lussac une seconde méthode d'analyse, qu'il a employée pour vérifier l'équivalent du carbone déterminé par MM. Dumas et Stas , mais qui peut être appliquée à l'analyse des matières organiques. Dans ce procédé, Gay-Lussac em-

ploie l'oxyde de cuivre et un courant d'oxygène sec et pur; la matière placée dans une nacelle de platine est introduite dans le tube à combustion; l'eau et l'acide carbonique produits sont déterminés comme dans le procédé précédent, en prenant avant et après l'expérience le poids des tubes qui doivent absorber ces deux corps; les tubes à potasse contiennent des fragments de verre destinés à diviser les bulles de gaz.

J'indiquerai à la fin du quatrième chapitre les objections diverses qui ont été faites aux procédés employés pour l'analyse des substances organiques; mais il est deux points que je dois indiquer dès à présent, et qui s'appliquent, il est vrai, aussi bien aux substances azotées qu'à celles qui ne le sont pas.

En général, on admet que le carbone est dosé en moins, parce que dans un grand nombre de cas l'oxydation complète de cet élément est très difficile: aussi est-il nécessaire de faire quelques corrections par le calcul; l'hydrogène, au contraire, est le plus souvent dosé en trop, soit parce que les matières n'ont pas été suffisamment desséchées, soit à cause des propriétés hygrométriques de l'oxyde de cuivre, soit enfin parce que les bouchons employés pour ajuster les tubes fournissent une petite quantité d'eau; on comprend dèslors combien il importe de choisir des bouchons neufs, bien homogènes et aussi desséchés que possible. Ici encore on pourra modifier par le calcul l'hydrogène dosé en trop.

Enfin, si l'on n'a pas pris le soin d'examiner si la matière analysée était sulfurée, l'oxygène qui est dosé par différence peut être porté à un chiffre trop élevé, parce qu'on aura pris le soufre pour de l'oxygène. De plus, en brûlant, le soufre formant de l'acide sulfureux, il en résulte que ce gaz absorbé par la potasse devra élever le chiffre de l'acide carbonique et conséquemment du carbone. Prout avait assigné à *l'oxyde cystipue* découvert par Wallaston la formule C^6 Az H^6 O^8; depuis MM. Malaguti et Baudrimont ont constaté dans l'oxide cystique la présence de 25 pour 100 de soufre, de sorte que

la formule véritable de ce corps est $C_6\ Az\ H^6\ O_4\ S^2$; il se trouve que O^8 et $O^4\ S^2$ représentent le même poids; en un mot, l'équivalent du soufre est sensiblement le double de celui de l'oxygène, et comme Prout avait dosé celui-ci par différence, on s'explique facilement son erreur : ce mode de dosage de l'oxygène présente donc un grave inconvénient.

Si la substance organique à analyser était gazeuse, mais qu'elle pût se liquéfier à — 20°, on pourrait introduire le liquide, provenant de cette condensation, dans une ampoule effilée à une extrémité et terminée en forme de cornue à l'autre; celle-ci serait ajustée à l'extrémité postérieure du tube à combustion, préalablement disposé pour l'analyse et porté au rouge. Alors on casse la pointe de l'ampoule, et le liquide entre immédiatement en ébullition; il peut même se faire que la vaporisation soit trop rapide, alors il faut entourer la boule d'un mélange réfrigérant. Dans le cas où l'évaporation ne se fait pas, il suffit de chauffer la boule avec la main ; lorsque la combustion est achevée, on casse la seconde pointe de l'ampoule pour chasser les gaz restés dans l'appareil.

Mais il peut se faire que les gaz ne soient pas liquéfiables, alors on dispose le tube à combustion comme nous venons de le dire, et lorsqu'il est porté au rouge, on adapte à sa tubulure, à l'aide du caoutchouc, le tube de dégagement de l'appareil qui produit le gaz à analyser; les choses se passent comme nous l'avons déjà dit, et lorsqu'on suppose qu'une suffisante quantité de gaz a été brûlée, on enlève l'appareil qui produit le gaz, et on fait couler l'eau d'un flacon aspirateur, afin de chasser les gaz restés dans l'appareil ; mais en opérant de la sorte, on ne connaît pas la quantité du gaz brûlé, on ne peut donc que déduire le rapport entre le poids de l'hydrogène et du carbone. Mais si on a affaire à un hydrogène carboné, cela suffit; d'ailleurs, il vaut mieux opérer sur un volume connu de gaz : pour cela on peut employer un gazomètre ou bien un appareil particulier indiqué par M. Régnault.

CHAPITRE III.

ANALYSE DES MATIÈRES ORGANIQUES AZOTÉES.

Nous savons déjà comment il faut s'y prendre pour reconnaître la présence de l'azote dans une matière organique, nous allons indiquer à présent les différents procédés qui ont été proposés pour déterminer la quantité de cet élément; mais avant, disons quelles sont les précautions à prendre lorsqu'on veut déterminer les proportions de carbone et d'hydrogène dans une matière azotée; quant à la détermination de l'azote, elle se fait par des expériences spéciales.

Lorsqu'on brûle une matière azotée avec le bi-oxyde de cuivre dans le tube dont nous avons parlé, outre l'eau et l'acide carbonique, il se forme aussi une certaine quantité de bi-oxyde d'azote et de vapeurs nitreuses et de l'azote libre; mais comme les composés azoteux sont absorbables par la potasse, il est évident qu'en employant le procédé indiqué précédemment, le chiffre du carbone trouvé, serait trop élevé, il est donc de toute nécessité de détruire ces composés azoteux; pour cela, on prend un tube à combustion plus long, et on le termine antérieurement par une colonne de 20 à 30 centimètres de cuivre métallique pur, obtenu en oxydant des planures au contact de l'air, et réduisant ensuite l'oxyde formé par l'hydrogène, de manière à avoir des surfaces poreuses et métalliques qui absorbent l'oxygène des composés azoteux et fournissent de l'azote pur; mais pour cela il faut maintenir la colonne de cuivre à une température rouge pendant toute la durée de la combustion.

Trois méthodes peuvent être mises en usage pour doser l'azote d'une matière organique : dans la première, on détermine le rapport de l'acide carbonique à l'azote; dans la seconde, l'azote libre est dosé en volumes; dans la troisième, on transforme l'azote de la

matière en ammoniaque, et on détermine le poids de l'ammoniaque formé.

1re *Méthode.* — Si dans un appareil à combustion disposé comme nous venons de le dire, et présentant en avant une colonne de cuivre métallique, on brûle une matière organique azotée avec les précautions indiquées, on obtiendra dans une cloche placée sur le mercure et qui communique au moyen d'un tube avec l'appareil à combustion; on obtiendra, dis-je, un mélange de vapeur d'eau, d'acide carbonique et d'azote. Si en laissant pénétrer un peu d'air dans ce mélange le gaz devenait jaune orangé, ce serait une preuve qu'un peu de bioxyde d'azote a échappé à l'action désoxydante du cuivre; alors il faut conclure que la combustion n'a pas été régulière, et il faudrait recommencer l'opération en faisant un mélange plus intime de matière et d'oxyde de cuivre, et en augmentant la colonne de cuivre. Lorsque l'introduction de l'air dans les cloches ne produit plus de vapeurs rutilantes, on prend le volume du gaz en plongeant la cloche dans une cuve à mercure, de manière que le mercure intérieur se trouve de niveau avec celui de la cuve; la valeur du mélange étant connue, on y introduira du chlorure calcique bien sec pour absorber l'humidité, on notera l'absorption, puis on s'emparera de l'acide carbonique au moyen d'une solution concentrée de potasse. L'azote restera seul, on en prendra le volume, on aura donc ainsi le rapport de l'acide carbonique à l'azote. Si par une expérience préalable on a déterminé la quantité de carbone contenu dans un poids donné de matière, il sera facile de déterminer la proportion d'azote en centièmes; on sait en effet que 2 vol. d'acide carbonique correspondent à 1 vol. de carbone, et que l'équivalent d'azote est représenté par 2 vol. Si donc on a trouvé volumes égaux des deux gaz, il est facile de conclure que la matière renferme du carbone et de l'azote dans le rapport de 75 à 175. Cette méthode dispense donc d'une détermination quantitative d'azote, mais elle ne donne des résultats sa-

tisfaisants que dans le cas où le rapport de l'azote au carbone n'est pas inférieur à 1/8 ; de plus la détermination du carbone ayant été faite par une opération préalable de laquelle il résulte toujours une erreur, cette erreur vient se compliquer d'une autre erreur qui peut se produire dans l'opération qui a pour but de déterminer spécialement l'azote, de sorte qu'on a deux erreurs superposées.

2e *Méthode.* — Cette méthode est due à MM. Gay-Lussac et Liébig, elle n'est guère applicable qu'aux corps fortement azotés. En général, le chiffre de l'azote obtenu est trop élevé parce qu'il reste toujours dans le tube à combustion des traces d'air qui augmentent le volume du gaz non absorbable par la potasse, de plus il est difficile de conserver au tube à combustion son volume primitif : il peut y avoir dilatation ou affaissement, ensuite une partie de l'oxygène contenu dans l'appareil brûle le substance ou oxyde le cuivre métallique.

L'appareil consiste en un tube à combustion auquel est adapté un tube à dégagement qui conduit le gaz sous une cloche graduée placée sur la cuve à mercure, et faisant fonction de gazomètre ; mais il faut déterminer le volume de l'air contenu dans l'appareil avant la combustion. L'acide carbonique formé est absorbé par la potasse, le résidu représente l'azote et l'air contenu dans l'appareil : il suffit de défalquer celui-ci pour avoir le volume de l'azote pur ; et si, dans une opération antérieure, on a déterminé la proportion d'acide carbonique, en opérant comme nous l'avons dit plus haut, on aura ainsi la composition de la matière, en ajoutant toutefois l'oxygène par différence. Dans ce cas comme précédemment, il faut avoir le soin de chauffer le tube à combustion d'avant en arrière, et de maintenir au rouge la colonne de cuivre métallique.

M. Richardson propose d'opérer comme le faisait M. Gay-Lussac, mais il absorde l'acide carbonique ; de sorte que l'augmentation du volume de l'air est uniquement due à l'azote. De plus, ce chimiste introduit au fond du tube à combustion de l'hydrate de chaux, de

manière à produire à la fin de l'opération un courant de vapeur aqueuse qui force le gaz à traverser le tube à potasse. L'appareil étant refroidi il détermine l'augmentation de volume.

M. Liébig introduit dans le fond du tube du carbonate de cuivre, le reste du tube est disposé comme nous l'avons déjà dit; ainsi, sur le carbonate de cuivre, il y a de l'oxyde de cuivre, puis le mélange d'oxide et de matière, puis de l'oxyde pur, enfin des planures de cuivre. Au tube à combustion on ajuste une pompe pneumatique communiquant d'un côté avec le tube à combustion, de l'autre avec un tube plongeant dans une cuve de mercure; on fait le vide. Le mercure monte dans le tube à peu près jusqu'à la hauteur barométrique; si le mercure se maintient, c'est que l'appareil est bien monté; dans le cas contraire, l'air rentrant fait descendre le mercure : dans ce cas, il faut remonter l'appareil. Si le mercure se maintient à la hauteur barométrique, on chauffe le carbonate de cuivre qui dégage de l'acide carbonique et balaie l'air des tubes. Alors on fait le vide de nouveau, puis on dégage encore de l'acide carbonique, et on répète ainsi les opérations jusqu'à ce que le gaz dégagé soit entièrement absorbable par la potasse; alors on détache la pompe et on fait communiquer l'appareil au moyen d'un tube vertical avec une cloche à moitié pleine de mercure, et la seconde moitié avec une solution concentrée de potasse caustique qui absorbe l'acide carbonique produit, et laisse de l'azote humide que l'on peut mesurer en tenant compte de la tension de la vapeur d'eau, et mieux on absorde celle-ci par le chlorure de calcium. Mais avant cela, comme l'appareil contient des gaz, on chasse ceux-ci en produisant un nouveau courant d'acide carbonique; pour cela il suffit de chauffer la partie postérieure du tube qui contient encore du carbonate de cuivre non décomposé.

A la rigueur on pourait se passer de la pompe, mais elle a cet avantage qu'elle sert à prouver que l'appareil tient bien; dans le cas où on voudrait faire cette suppression, il faudrait augmenter la

quantité de carbonate de cuivre. M. Dumas a proposé l'emploi du carbonate de plomb; cependant dans son procédé il préfère recourir au bi-carbonate de soude dont M. O. Henry a le premier indiqué l'usage; toutefois pour ce dernier sel il faut s'assurer avant tout s'il n'est pas ammoniacal, ce qui arrive quelquefois.

Ainsi on le voit, dans ce cas l'azote est dosé en volume, à l'état de pureté, mais quelquefois, lorsque l'opération a mal marché, l'azote put être mélangé d'une petite quantité de bi-oxyde d'azote. Une bulle d'air indiquera la présence de ce dernier gaz, comme nous l'avons déjà dit, mais on pourrait encore en constater la présence au moyen d'une solution de sulfate de protoxyde de fer que le bi-oxyde d'azote colore en brun café. D'ailleurs MM. Régnault et Boussingaut évitent la production de ce bi-oxyde d'azote en remplaçant la tournure de cuivre par le même métal en poudre fine obtenu par la rédution de son oxyde au moyen de l'hydrogène, et M. Payen multiplie les surfaces en interposant du cuivre réduit avec l'oxyde. Enfin MM. Henry et Plisson ont employé avec succès un mélange de cuivre reduit et de sulfure de baryum ou de strontium.

Le procédé que nous venons d'indiquer est applicable, non seulement à l'analyse des matières organiques azotées, mais encore à celles des nitrates.

M. Bunzen a aussi indiqué un procédé pour doser l'azote en volumes. Il mêle la substance à de l'oxyde de cuivre et à des rognures de cuivre; il place ce mélange dans un tube de verre dont on a chassé l'air par un courant d'hydrogène. Le tube, scellé à la lampe, est introduit dans un tube de verre plein de gypse. On chauffe très fort; la combustion achevée, on brise l'extrémité du tube sous une cloche à mercure graduée : les gaz comprimés se précipitent dans la cloche, et on les dose à la manière ordinaire. Ce procédé présente plusieurs inconvénients : d'abord il est rare de trouver des tubes de verre qui résistent à une haute température et à une aussi forte pression; de plus, il est certain que tous les gaz ne se dégagent pas,

et qu'une portion reste dans le tube en raison même de la porosité de la masse; aussi les procédés précédents sont-ils préférables.

3e *méthode.* Depuis longtemps Gay-Lussac avait observé qu'en chauffant de la potasse hydratée avec une matière azotée, l'eau était décomposée : l'oxygène se combinait avec le carbone, et l'hydrogène à l'azote, pour produire de l'ammoniaque. Cette réaction est tellement nette, que Berzélius l'avait indiquée comme un moyen commode de déterminer le poids de l'azote contenu dans une matière organique; cependant cet illustre chimiste n'indiqua aucun procédé. M. Longchamp appliqua ce principe en faisant passer l'ammoniaque formé à travers de l'acide azotique titré par la quantité de carbonate de chaux qu'il pouvait dissoudre ; on examinait après l'opération ce qui restait d'acide azotique libre dans la liqueur par la quantité de carbonate de chaux qu'il pouvait dissoudre : la différence donnait la quantité d'acide employé à la saturation de l'ammoniaque dégagé ; conséquemment on connaissait la quantité d'ammoniaque, et partant, celle de l'azote.

Dans ce procédé et les suivants, il faut avoir le soin de chauffer la matière organique azotée avec un excès d'alcali, parce que d'abord il se forme de l'ammoniaque. Plus tard, il se produit des cyanures et des cyanates, ce qui donnerait une perte d'azote énorme; mais sous l'influence d'un excès d'alcali, cet azote reprend l'état d'ammoniaque et se dégage. Lorsque dans les combinaisons l'azote se trouve à l'état d'oxyde, le procédé n'est plus applicable.

MM. Will et Warentrapp ont fait du principe qui nous occupe une application qui a eu les meilleurs résultats ; ces chimistes ont d'abord constaté que la chaux dosée était, de toutes les matières alcalines, celle qui possédait au plus haut degré la propriété de dégager complétement l'ammoniaque. Celui-ci est reçu dans de l'acide chlorydrique concentré, renfermé dans un appareil à boules de Liebig ; le chlorhydrate d'ammoniaque formé est décomposé par un excès de bi-chlorure de platine, qui forme un chlorure

double d'ammoniaque et de platine. Il faut avoir soin d'ajuster au tube un appareil aspirateur qu'on ne fait fonctionner que lorsque le tube à décomposition est tout-à-fait blanc, et qui a pour but d'enlever tous les gaz qu'il pourrait retenir; on doit aussi laver le tube condensateur avec de l'alcool éthéré. Pour séparer le précipité de chlorure ammoniaco platinique, on fait évaporer à siccité et on lave le résidu avec de l'alcool éthéré, afin de dissoudre le chlorure de platine en excès; le résidu, étant parfaitement desséché à 100°, est pesé : chaque équivalent d'azote = 175 est représenté par 2787 de chlorure double. On voit qu'un corps à équivalent assez léger est entré dans une combinaison dont le poids est très lourd. On peut aussi calciner fortement le chlorure double qui laisse du platine métallique, dont le poids peut servir de contrôle à l'opération; en effet, 100 de platine équivalent à 14,355 d'azote.

Dans cette opération il se forme quelquefois des matières goudronneuses et des carbures d'hydrogène qui peuvent retarder l'absorption de l'ammoniaque par l'acide. Aussi, lorsqu'on opère sur des matières très azotées, on doit les mélanger avec une substance non azotée, du sucre, par exemple.

Ce procédé est bien simple, il exige peu de soins et un appareil que chaque chimiste peut faire lui-même ; mais à l'époque où il fut indiqué il souleva diverses réflexions, et on se souvint que Faraday avait dit qu'il se formait de l'ammoniaque, lorsque des matières non azotées étaient traitées par la potasse *au contact de l'air;* il s'en formait même, lorsqu'on traitait les métaux faciles à oxyder ou le charbon par la potasse toujours à l'air. M. Reiset reprit les expériences de Faraday et pensa que l'on pourrait doser l'azote de l'air comme étant celui de la substance sur laquelle on opérait ; mais, depuis, M. Reiset reconnut lui-même que cette cause d'erreur n'était pas à craindre, si on employait des alcalis exempts d'azotates. Aussi M. Will veut que l'on n'emploie la chaux sodée qu'après l'avoir fortement calcinée avec du sucre, de manière à détruire les azo-

tates que les alcalis peuvent contenir. Mais une autre cause d'erreur, signalée aussi par M. Reiset, c'est que l'action réduisante des produits pyrogénés entraînés avec l'ammoniaque peut déterminer la transformation du bi-chlorure de platine soluble en proto-chlorure insoluble, et celui-ci augmente la proportion de chlorure ammoniaco-platinique ; mais, d'après M. Will, cette seconde cause d'erreur n'est à redouter que lorsque l'opération a été mal conduite; ajoutons enfin que le précipité doit être lavé à l'alcool éthéré et non à l'eau, qui peut en dissoudre de très petites quantités.

Dans ces derniers temps, M. Bineau revenant sur l'idée de Lonchamp que nous avons exposée, a proposé de recueillir l'ammoniaque dans les acides sulfurique ou chlorydrique titrés; on évalue ensuite l'abaissement du titre au moyen d'une solution également titrée de *potasse* ou de *soude*. M. Peligot a rendu ce dernier procédé plus commode et plus sensible, en remplaçant la solution de potasse par une liqueur alcaline titrée de *saccharate de chaux* ; il propose en outre d'opérer la combustion dans un tube de fer creux laminé, et il remplace l'aspiration de l'air par un courant d'hydrogène qui est fourni par de l'acide oxalique placé au fond du tube.

Les trois procédés que nous venons d'indiquer sont plus rapides, moins coûteux et aussi exacts que le procédé qui consiste à doser l'azote sous forme gazeuse : celui-ci présente surtout l'inconvénient de donner plus d'azote que devait en fournir la substance analysée ; cet excès de gaz peut être du bi-oxyde d'azote, de l'hydrogène ou de l'azote de l'air qui est entré dans le tube, et on comprend que cette augmention du volume du gaz, qui est sans grand inconvénient pour les substances très azotées, peut au contraire en présenter de nombreux lorsque la matière analysée est très peu azotée. Cette cause d'erreur sera surtout très grande, si elle est accumulée sur une faible quantité de gaz.

RÉFLEXIONS SUR L'ANALYSE ORGANIQUE ÉLÉMENTAIRE EN GÉNÉRAL.

Avant de traiter de l'analyse des substances plus que quaternaires, je crois qu'il est important de revenir sur les divers procédés qui ont été décrits ; tous plus ou moins ont été, à tort ou à raison, entachés d'erreur, aussi est-on dans l'habitude de faire quelquefois des contre-épreuves, qui donnent plus de poids aux résultats obtenus.

J'aurai l'occasion plus tard, à propos de la détermination de l'équivalent des substances organiques, de signaler divers moyens qui peuvent être mis en usage pour faire une contre-épreuve de l'analyse ; ici je me contenterai de parler des contre-épreuves pour le carbone et l'hydrogène.

Lorsqu'un corps a un équivalent peu élevé, on n'a besoin d'autre contrôle que la détermination exacte de l'équivalent ; mais si, au contraire, l'équivalent est très élevé, une faible différence dans la détermination de l'équivalent peut amener de graves erreurs : on peut alors combiner le corps avec une substance azotée comme l'ammoniaque ou l'acide azotique ; on connaîtra ainsi la proportion de substance azotée entrée dans la combinaison, et en brûlant celle-ci, on a un bon contrôle pour le carbone au moyen de la proportion qu'on obtient entre l'azote et l'acide carbonique dont les volumes doivent se comporter comme les équivalents de l'azote et du carbone. S'il s'agit de contrôler le carbone dans un acide à poids atomique élevé, on brûle un des sels de cet acide dont la base ne laisse pas dégager l'acide carbonique lorsqu'on le brûle avec le bi-oxyde de cuivre, comme par exemple, la potasse, la soude ou la baryte, on obtient alors moins d'acide carbonique que si la substance avait été brûlée seule ; l'acide carbonique resté avec la base peut être évalué, et sa quantité doit être à celle de l'acide carbonique comme un, au

reste du carbone de l'acide : tous deux additionnés ensemble expriment le nombre d'atomes du carbone de la substance.

Dans les bases organiques la quantité d'hydrogène peut être contrôlée, en brûlant leur combinaison avec l'acide chlorhydrique. En effet, cet acide n'éprouve aucune modification en se combinant avec les bases, l'eau qu'on obtient, calculée d'après le poids de la substance, doit toujours être de deux atomes plus considérable; la même observation s'applique aux acides capables de se combiner avec l'ammoniaque.

La détermination de l'hydrogène dans les acides gras laisse toujours quelque incertitude, on conseille dans ce cas de choisir le nombre d'équivalents qui se rapprochent le plus du minimum de l'hydrogène obtenu Mais il existe un moyen plus sûr ; c'est celui qui consiste à décomposer la substance en plusieurs corps nouveaux et à procéder à l'analyse des corps qui en émanent ; il faudra, par conséquent, qu'il y ait un rapport entre la quantité d hydrogène obtenu par les produits et celle de l'hydrogène des corps d'où ils proviennent.

Le procédé qui consiste à doser l'oxygène par différence présente des inconvénients. En effet, tout élément inconnu qu'il serait difficile de déceler viendra se confondre avec l'oxygène, nous en avons vu un exemple dans l'analyse de la cystine ; de plus, c'est sur l'oxygène que portent toutes les erreurs qu'on a pu commettre ; aussi a-t-on proposé un grand nombre de méthodes pour doser l'oxygène directement. Nous avons déjà dit ailleurs, à propos du procédé de combustion de Gay-Lussac et Thénard, quel était le volume des gaz restant selon que la substance contenait l'oxygène et l'hydrogène dans les rapports de l'eau, ou bien suivant que l'oxygène ou l'hydrogène étaient en excès ; mais dans ce cas l'erreur pourra être plus grande, en ce qu'elle porte aussi sur l'hydrogène, dont l'équivalent est peu élevé. M. Chevreul a proposé de peser le tube à combustion avant et après l'expérience ; en retranchant la différence des deux

poids de la somme de l'oxygène, que l'acide carbonique et l'eau renferment, on obtient la proportion d'oxygène. M. Dumas, au contraire, réoxyde le cuivre réduit qui se trouve dans le tube à combustion, au moyen d'oxygène contenu dans des cloches graduées; on évalue l'oxygène absorbé et l'on juge de la quantité de cuivre réduit et par conséquent de l'oxygène qu'il a perdu; cette quantité retranchée de l'oxygène contenu dans l'eau et l'acide carbonique, on obtient la proportion d'oxygène qui existait dans la substance.

Enfin, outre le procédé de M. Persoz, que nous avons indiqué ailleurs, celui de MM. O. Henry et Plisson nous présente encore un exemple du dosage direct de l'oxygène. Ces chimistes mêlent la substance organique à du chlorate de potasse et à du sable pur; ce mélange est placé dans un tube au dessus d'une couche de bi-carbonate de potasse cristallisé, et en avant du tube on met un mélange de bi-oxyde de cuivre et de sable; on chasse l'eau au commencement de l'opération, en décomposant le bi-carbonate par la chaleur; on opère la combustion, puis on expulse les gaz en décomposant le bi-carbonate restant; on soustrait alors le poids de l'oxygène fourni par le chlorate employé, de la somme de l'oxygène libre et de l'oxygène que renfermait l'acide carbonique et l'eau fournis par une combustion antérieure, on a le poids de l'oxygène contenu dans cette substance.

Quelques auteurs, mais surtout M. Raspail, ont attaqué l'analyse organique dans ses principes, dans sa pratique, et dans ses applications. Pour le principe, M. Raspail dit que rien ne prouve que dans la combustion des matières ternaires il ne se fait que de l'eau et de l'acide carbonique; mais ce que ne nous dit pas le chimiste que nous venons de nommer, c'est quels devraient être, selon lui, les produits qui prennent naissance, tandis que l'expérience a démontré qu'il ne se formait absolument que de *l'eau* et de *l'acide carbonique,* lorsque la combustion était faite comme nous l'avons indiqué pour le procédé de M. Liébig. Si, accidentellement,

des produits particuliers prenaient naissance, l'opérateur est prévenu par plusieurs phénomènes que nous avons signalés.

M. Raspail critique aussi l'expression de *principe immédiat*, dont on fait, dit-il, un grand abus ; mais cela ne touche en rien aux principes de l'analyse organique ; aussi ai-je eu le soin d'insister, dès le commencement de ce travail, sur les divers procédés auxquels il faut avoir recours pour s'assurer si la substance qu'on veut analyser est réellement une espèce. Quant à la présence des corps inorganiques, la calcination à l'air libre nous en démontre évidemment la présence. Je pense, comme M. Raspail, que la chimie organique n'a rien à gagner dans l'analyse de ces corps d'une composition variable et d'une constitution incertaine ; l'agriculture seule peut tirer quelques profits de l'analyse des cendres ou résidus laissés par la calcination.

La pratique de l'analyse organique élémentaire est attaquée par M. Raspail sur divers points ; et d'abord, sur la dessication des matières, il pense qu'il est impossible de dessécher une substance organique sans la décomposer, et qu'il est impossible d'affirmer que l'eau obtenue vient d'une combustion partielle, ou d'une simple déperdition de l'eau non combinée ; il donne comme exemple des analyses d'amidon faites par Prout qui ne s'accordent nullement, pour ne donner aucune confiance à l'analyse organique ; or, M. Raspail, mieux que tout autre, lui qui a jeté un si grand éclat sur la question de l'amidon, doit savoir que ce corps forme avec l'eau, des combinaisons diverses, et que cette eau se dégage en plus ou moins grande quantité, selon la température à laquelle il a été chauffé. Je ne suis pas de l'avis du savant dont je combats l'opinion, et je crois qu'il est non seulement possible, mais encore, dans le plus grand nombre des cas, très facile d'enlever complètement aux matières organiques l'eau qui n'entre pas dans leur constitution.

C'est surtout le procédé de M. Liébig, c'est-à-dire celui qui est à

juste raison considéré comme le plus exact et le plus fidèle, qui est l'objet spécial des critiques de M. Raspail: elles sont tellement nombreuses qu'il serait trop long de les discuter ici ; d'ailleurs je mettrai à le faire une réserve qui m'est commandée par la position de l'auteur : je me contenterai de signaler quelques objections qu'il a présentées, et on verra après leur énonciation, que l'analyse élémentaire organique n'a rien à craindre de ces attaques. Dans plusieurs passages M. Raspail fait jouer aux divers sels, aux phosphates, acétates, nitrates, sulfates, etc., un rôle dans la combustion, et il pense que divers acides peuvent être dégagés, absorbés par la potasse et augmenter ainsi la proportion d'acide carbonique, ou bien qu'ils peuvent décomposer le *chlorure de calcium* et dégager de l'acide chlorhydrique, qui grossira le poid de l'acide carbonique dans l'appareil à potasse. Il est facile de répondre à M. Raspail que l'analyse immédiate ou les essais indiquent suffisamment dans les corps la présence des sels ou des acides, et que jamais aucun chimiste ne s'avisera de soumettre un corps à l'analyse avant de s'être assuré de sa pureté. M. Raspail pense aussi que l'eau qui se dégage et qu'on absorbe par le chlorure de calcium n'est pas pure et qu'elle peut entrainer du liquide oléagineux ; je me suis déjà expliqué sur ce point, et j'ai dit que les vapeurs goudronneuses étaient facilement reconnues lorsquelles se formaient, ce qui n'arrive que lorsque la combustion est mal conduite. Quant à l'absorption *mécanique* des gaz par le chlorure de calcium pulvérisé que M. Raspail redoute, on ne peut l'admettre, et eut-elle lieu, la vapeur d'eau condensée ne manquerait pas de chasser ces gaz; et le courant d'air qu'on fait passer à la fin de l'opération agirait de la même manière. Enfin M. Raspail attaque successivement le verre, le bi-oxyde de cuivre, les bouchons, le caoutchouc, etc. Nous le répétons, les critiques de M. Raspail ne s'adressent qu'aux chimistes inexpérimentés ou peu soigneux ; lorsqu'on opère avec toute l'attention, toutes les

précautions indiquées par les auteurs, *aucune des objections présentées par M. Raspail n'est à redouter.*

Ce que je viens de dire suffirait, je crois, pour réduire à néant les observation de M. Raspail, mais je dois ajouter que ces observations étant basées sur des faits incontestables elles paraissent d'abord péremptoires. Mais on s'aperçoit bientôt que les faits sont mal appliqués : ainsi partant d'une expérience bien précise et depuis longtemps connue, c'est-à-dire que les métaux absorbent l'ammoniaqueou du moins ses éléments, M. Raspail blâme le dosage direct de l'azote, parce que le *cuivre* placé dans la partie antérieure du tube absorbe de l'ammoniaque !... Pour être vrai M. Raspail aurait dû ajouter que l'ammoniaque était décomposé par les oxydes métalliques en eau et en azote; de sorte que l'inconvénient qu'il signale ne sera à redouter que dans le cas où on n'aurait pas mis une forte couche d'oxyde de cuivre à la partie antérieure du tube à combustion, ce qu'on ne manque jamais de faire ; et je puis défier M. Raspail de signaler une matière organique qui ne soit pas complétement brûlée par une quantité suffisante de bi-oxyde de cuivre.

Ainsi nous pouvons dire que depuis Lavoisier, l'analyse organique a fait chaque jour des progrès continus.

En résumé, les principaux perfectionnements ont été :

1° Le dosage de l'hydrogène et du carbone par une seule combustion ;

2° L'emploie de l'oxyde de cuivre comme corps oxydant

3° L'introduction de procédés qui ont permis de recueillir la totalité des produits de la combustion, sans qu'on eût à se préoccuper de la portion de ces produits qui pouvait rester dans les tubes, et du changement de volume que ceux-ci pouvaient éprouver,

4° Pour les corps non azotés, la substitution de la pesée de l'acide carbonique au dosage en volume,

5° La production d'un assez grand nombre de méthodes ame-

nées à un assez haut degré de perfection pour qu'elles pussent servir à se contrôler les unes par les autres,

6° L'introduction, dans le dosage de l'azote, des liqueurs titrées qui ont déjà rendu en chimie de si immenses services,

7° Le dosage en poids de l'azote substitué au dosage en volumes; qui cependant présente une grande exactitude quand l'opération est bien conduite,

8° Enfin l'introduction du caoutchouc dans les appareils a rendu à l'analyse organique des services incontestables.

CHAPITRE IV.

J'ai l'intention, dans ce chapitre, d'indiquer rapidement les procédés mis le plus habituellement en usage pour doser, dans les matières organiques, le soufre, le phosphore, le chlore, le brome, l'iode, etc.

Soufre. Lorsqu'une substance organique contient du soufre, celui-ci en brûlant produit de l'acide sulfureux qui serait absorbé par la potasse caustique, et le soufre pourrait être dosé comme du carbone. Pour obvier à cet inconvénient, il suffit de placer entre le tube desséchant et le tube à potasse une certaine quantité de bioxyde de plomb (*oxyde puce*) très sec. Cet oxyde transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique qui reste combiné avec le protoxyde de plomb formé, et l'acide carbonique, passe seul. Si la matière organique est azotée, la présence du soufre n'influe en rien sur le dosage de l'azote.

Le soufre doit être toujours dosé dans les matières organiques à l'état de sulfate de baryte; pour cela, il suffit de brûler ce soufre en chauffant la matière avec un mélange de carbonate de baryte et de carbonate de potasse, il se forme du sulfate de baryte qui reste seul pour résidu lorsqu'on traite la masse par l'acide chlorhydrique; le

sulfate lavé et séché, on le pèse et on détermine la quantité de soufre qu'il contient. D'ailleurs on peut brûler le soufre avec de l'acide azotique fumant, soit avec un mélange d'acide azotique, et de chlorate et d'azotate de potasse purs ; puis on sursature par l'acide chlorhydrique la solution du produit, et on précipite ensuite par une solution titrée de chlorure de baryum. Toutefois, certaines matières organiques résistent à l'action de l'acide azotique ; alors on emploie le procédé suivant, qui est surtout applicable aux matières sulfurées volatiles.

On opère l'oxydation dans le tube à combustion au moyen du bi-oxyde de cuivre ; seulement on n'adapte au tube que l'appareil à boules, renfermant de la potasse. Il se forme des acides sulfureux et sulfurique que la potasse absorbe ; cependant une certaine portion du soufre reste combinée dans le tube à l'état de sulfure ou de sulfate ; alors on laisse refroidir le tube, on le brise et on introduit le tout, verre et oxyde, dans un ballon avec une solution concentrée de potasse caustique, qui enlève complétement le soufre et l'acide sulfurique. La liqueur filtrée est mêlée à la potasse de l'appareil à boules; puis, après avoir fait bouillir les liqueurs, on y fait passer un courant de chlore qui transforme tout le soufre en acide sulfurique, qui est dosé par un sel de baryte.

Phosphore. Si on a affaire à une matière phosphorée fixe, on la mêle à du carbonate de soude et le mélange est projeté par petites portions dans un creuset de platine chauffé il se forme du phosphate de soude. La matière alcaline dissoute dans l'eau, on la sature par l'acyde chlorhydrique, puis on y ajoute un gramme de fer pur dissous dans de l'eau régale, puis on précipite par l'ammoniaque en excès le phosphate de sesqui-oxyde de fer. Il suffit de recueillir, sécher et peser ce précipité, puis on déduit de son poids le poids du sesqui-oxyde de fer produit par un gramme de fer pur ; le reste représente le poids de l'acide phosphorique d'où on déduit celui du phosphore (Berthier). Si la matière est volatile, on opère de la même

manière dans un tube à combustion. On pourrait aussi opérer pour le phosphore comme nous l'avons dit pour le soufre, ou bien brûler la matière avec de l'acide azotique sur un poids connu d'oxyde de plomb, calciner et peser ; l'augmentation de poids d'oxyde de plomb donne le poid de l'acide phosphorique, conséquemment celui du phosphore.

Mais il peut arriver que les matières renferment à la fois du soufre et du phosphore, comme par exemple les matières albuminoïdes; alors on les oxyde par l'acide azotique fumant, et on précipite les acides sulfurique et phosphorique formés par une solution de chlorure de baryum parfaitement neutre. Le précipité est recueilli, lavé, séché et pesé, puis on le traite par l'acide chlorhydrique étendu, qui enlève le phosphate de baryte dont on détermine le poids par différence,

Chlore, brome, iode.—Le chlore et le brome n'ont pas été trouvés dans des matières organiques ; l'iode existe dans l'huile de morue, les beaux travaux de M. le professeur Chatin ont prouvé aussi que ce corps existait dans un grand nombre de matières organiques; mais on ne sait pas positivement encore s'il fait partie constituante des substances, ou s'il n'y existe qu'à l'état diodure de potassium ou de sodium. Les faits signalés par mon collègue, M. Personne, donnent un grand poids à la première opinion.

Mais en général le chlore, le brome et l'iode ne se trouvent que dans des produits artificiels; leur dosage se fait en chauffant les matières qui les renferment avec de la chaux vive très pure dans le tube à combustion. Si la substance est fixe et solide, on la mélange avec de la chaux vive. Le mélange est introduit dans le tube à combustion et on achève de remplir ce tube avec de la chaux vive; mais si la substance est volatile, on l'introduit dans des ampoules qui sont placées au fond du tube. Dans tous les cas, la combustion doit se faire avec de grandes précautions; il se forme des chlorure, bromure et iodure de calcium. L'opération finie, on fait

tomber la chaux dans un ballon, on y ajoute le tube cassé en fragments, et on traite par l'acide azotique faible jusqujà ce que la chaux soit dissoute. La liqueur filtrée est ensuite traitée par l'azotate d'argent, on recueille le précipité, on le lave, et d'après son poids sec on obtient la quantité de chlore, de brome ou d'iode qui était renfermée dans la matière. Cependant l'iode présente quelques difficultés, car une portion peut passer à l'état d'acide iodique, qu'on peut détruire d'ailleurs en faisant passer dans la liqueur un courant d'acide sulfureux qui ramènerait l'iodate formé à l'état diodure.

Ajoutons encore que ces corps sont dissimulés dans les substances organiques, et que celles-ci doivent être décomposées pour qu'on puisse indiquer leur présence par leurs réactifs ordinaires : enfin, on comprend combien il est important d'employer de la chaux très pure pour ces sortes d'analyses, puisqu'on sait que la chaux peut contenir, entre autres impuretés, du chlorure de calcium.

Dans ce que je viens de dire de ces divers procédés et de ceux que j'ai indiqués pour l'analyse des autres matières organiques, je n'ai cherché qu'à indiquer les principes des méthodes d'analyse ; chacune d'elles comporte des détails que je n'avais pas à signaler ici.

Quant aux divers composés organiques qui peuvent par diverses causes renfermer des éléments métalliques, comme le cuivre, le plomb, le manganèse, etc., ces corps *n'existent pas à l'état normal*, ils ont été introduits dans l'économie par les aliments. Les seuls métaux réellement normaux sont, avec la potasse et la soude, la chaux et la magnésie ; (mais ceux-ci ne font pas partie essentielle de la molécule organique :) le fer, qui seul entre dans les éléments d'une matière organique (*l'hématosine*), et ce fer est dosé par la calcination de la matière au moyen de l'acide azotique, et les cendres sont reprises par le même acide qui forme un azotate qui est précipité

par l'ammoniaque, afin d'obtenir un oxyde de fer qui, étant calciné et pesé, servira à déterminer la quantité de fer contenue dans la matière : enfin, nous avons indiqué ailleurs comment on pouvait doser le platine.

CHAPITRE V.

DÉTERMINATION DE L'ÉQUIVALENT DES MATIÈRES ORGANIQUES.

D'après ce que nous venons de voir, l'analyse élémentaire d'une substance organique donne sa composition en centièmes ; mais, pour en représenter les résultat, on a à choisir entre une infinité de formules multiples les unes des autres, et qui chacune donnerait, pour l'équivalent des corps, une formule différente. Au début des recherches on doit prendre provisoirement la plus simple de ces formules, et ne s'élever dans la série qu'après des raisons sérieuses.

Le principe des équivalents est passé de la chimie inorganique dans la chimie organique ; en effet, on sait que dans la chimie inorganique les équivalents ne sont bien établis que pour les acides et les bases énergiques ; à plus forte raison on conçoit que la détermination de l'équivalent présente plus de difficultés en chimie organique, où les corps neutres sont si nombreux. Aussi existe-t-il un grand nombre de substances organiques dont l'équivalent est inconnu ou mal déterminé.

Les méthodes générales dont on dispose pour résoudre cette question se réduisent à 3 ; on peut combiner le corps avec des substances dont l'équivalent est déjà connu, ou le décomposer en corps dérivés dont les équivalents seront plus faciles à déterminer, ou enfin prendre la densité de sa vapeur et se fonder sur les lois générales qui régissent les corps gazeux. Nous ne parlerons pas de quelques moyens auxquels on n'a recours que par exception, et qui ne peuvent servir qu'à établir des raisonnements par analogie et non

des déterminations rigoureuses : tels sont les poids et chaleurs spécifiques, l'isomorphisme, les phénomènes de substitution, etc.

On doit, autant que possible, chercher à employer simultanément tous les moyens, et à les contrôler les uns par les autres ; néanmoins, chacune des méthodes acquiert une importance prédominante, suivant la nature des corps sur lesquels portent les recherches. Cette circonstance s'accorde avec la classification chimique ordinaire pour conduire à ranger les corps organiques en quatre classes qui sont : les acides, les bases, les corps neutres volatils et les corps neutres fixes. Nous allons examiner en détail les méthodes à suivre pour les corps rangés dans ces quatre classes, en suivant l'ordre de leur énumération.

Acides. — Pour les acides, les combinaisons avec les bases sont le moyen le plus rationnel. La densité de vapeur servira de guide ou de contrôle. Enfin, on peut examiner les corps dérivés.

Les acides organiques se présentent, tantôt anhydres, tantôt combinés avec une certaine quantité d'eau : l'analyse de l'acide libre ne peut indiquer quelle est cette proportion d'eau ; il faut donc avoir recours alors aux combinaisons avec les bases inorganiques. Ici encore se présente la même difficulté, quoique à un moindre degré, car ces composés contiennent très souvent de l'eau de cristallisation qui, néanmoins, n'est pas nécessaire à leur existence. La grande difficulté consiste à leur enlever cette eau sans altérer leur constitution fondamentale ; et le principe sur lequel on doit se guider dans cette dessication, c'est que ces corps doivent, après avoir subi cette opération, reproduire par cristallisation le sel primitif lorsqu'on le redissout dans l'eau. Cependant, quelque excellent que soit ce principe, la reconstitution du sel n'est pas toujours une garantie absolue, car on pourrait peut-être citer quelques exceptions. Quoi qu'il en soit, cette dessication souvent est très difficile, car un très grand nombre de sels se décomposent au moins partiellement à des températures

très voisines du point où ils perdent une partie de leur eau d'hydratation.

En présence de ces obstacles, il devient nécessaire pour prononcer avec certitude, d'examiner le plus grand nombre possible de sels desséchés avec soin, et aussi à leur état naturel, car la proportion de l'eau d'hydratation peut fournir des indications utiles.

L'expérience a appris aux chimistes que les sels ayant pour base certains oxydes donnaient des indications plus sûres que les autres, et cela pour des raisons diverses; ainsi les sels à base de plomb sont presque toujours insolubles et se dessèchent avec assez de facilité; les sels d'argent sont aussi insolubles et ne sont presque jamais hydratés, de plus leur analyse se fait aisément avec une grande précision.

Nous citerons pour exemple d'une de ces opérations l'analyse de l'acétate d'argent. Ainsi 100 p. d'oxyde d'argent donnent 64,68 de métal. Par la proportion suivante on détermine la quantité d'oxyde, qui correspond à 64,68 d'argent :

$$\underset{Ag}{1349} : \underset{Ago}{1449} :: 64,68 : x = 69,46.$$

L'acétate d'argent est donc formé de

69,46 d'oxyde d'argent.
30,54 d'acide acétique.
100,00

On peut alors établir l'équivalent de l'acide acétique anhydre; en effet, entre l'équivalent de l'oxide d'argent et celui de l'acide acétique, il y a les mêmes rapports qu'entre les membres 69, 46 et 30, 54, on a donc la proportion 69, 46 : 30, 54 :: 1449 : x = 637, 5, qui représente l'équivalent de l'acide acétique anhydre. L'analyse des acétates de potasse et de soude, bien desséchés, conduirait au même résultat.

Il s'agit maintenant de reconnaître la composition de l'acide dans ces sels; pour cela, on en fait l'analyse par un des procédés que nous avons décrits dans la seconde partie de ce travail.

Supposons, par exemple, qu'on ait brûlé dans le tube à combustion 500 millig. d'acétate d'argent sec, et que l'on ait trouvé 263,5 millig. d'acide carbonique, et 80,5 millig. d'eau : il faudra multiplier le poids de l'acide carbonique par 3/11 pour obtenir le poids du carbone, ce qui donne 71,80 ; et diviser le poids de l'eau par 9 pour obtenir l'hydrogène, ce qui donne 8,95. On vient de voir d'ailleurs qne l'acétate d'argent renferme pour 100, 69,46 d'oxyde; 500 millig. renfermeront donc 347,30 millig.

L'oxygène seul est inconnu, et il est facile de l'obtenir par différence. En effet, et faisant l'addition de 347,30 , 71,80 et 8,95 on obtient 428,05, qui, retranchés de 500, donnent pour l'oxygène 71,95. De ces nombres, on arrive comme il suit à la formule de l'acide acétique anhydre : d'abord, l'équivalent de l'acétate d'argent est égal à la somme de ceux de l'acide acétique anhydre et de l'oxyde d'argent, soit 637,5 + 1449 = 2086,5. La quantité de carbone contenue dans cet équivalent se déduit de la proportion suivante :

$$500 : 71,80 :: 2086,5 : x = 299,6.$$

De même pour l'hydrogène :

$$500 : 8,95 :: 2086,5 : x = 37,34.$$

Et pour l'oxygène ,

$$500 : 71,95 :: 2085,5 : x = 302.$$

Enfin, pour obtenir les équivalents, il faut diviser les produits qui viennent d'être obtenus respectivement par 75, 12,25 et 100, ce qui donnera 3,99 carbone, 2,98 hydrogène et 3,00 d'oxygène. Les différences entre ces nombres et les nombres entiers 4, 3 et 3 représentent les erreurs d'analyse et les petites quantités négligées dans le calcul; on devra prendre ces nombres entiers comme les résul-

tats réels, et adopter pour la formule de l'acide acétique anhydre $C^4 H^3 O^3$ et pour les acétates $C^4 H^3 O^3$, MO.

Mais on sait qu'au point où en est arrivée aujourd'hui la chimie organique, on ne peut plus appeler équivalent d'un acide la quantité de cet acide qui se combine avec un équivalent de base, ou au moins on ne peut pas prendre cette quantité pour base de la formule d'un acide. En effet, en opérant de cette manière, on obtiendrait dans certaines formules, telle que celle de l'acide citrique, des fractions d'équivalent. En examinant la cause de ce fait remarquable, on est arrivé à diviser les acides en acides monobasiques, qui ne donnent qu'une seule série de sels, en acides bi-basiques qui en donnent deux, et en acides tri-basiques qui en donnent trois; de plus, les acides bi-basiques forment avec facilité un grand nombre de sels doubles.

Lorsque un acide forme, par exemple, trois séries de sels, si on détermine son équivalent, que nous représenterons par *Ac*, au moyen de la série de sels qui contient les plus fortes proportions de base, cette série pourrait être représentée par *Ac* MO; mais les sels des autres séries seraient représentés par *Ac* 2/3 MO 1/3 HO, et par *Ac* 1/3 MO 2/3 HO. Afin d'éviter les fractions, on est conduit à multiplier les deux dernières formules par 3; mais alors on aurait, en quelque sorte, deux formules pour l'acide, l'une *Ac* et l'autre ^{3}*Ac*; cette singularité et l'exemple de cas où la formule *Ac* est complétement inacceptable, parce qu'elle renferme des fractions d'équivalents, ont conduit à la rejeter absolument, pour ne plus admettre que la formule qui correspond à ^{3}Ac; on arrive à une conclusion analogue pour les acides qui donnent naissance à deux séries de sels.

On distingue donc les acides mono-basiques, dont l'unique série de sels est représentée par *Ac* MO,

Les acides bi-basiques dont les deux séries seront representées par Ac 2MO et Ac MO HO.

Les acides tri-basiques dont les trois séries seront représentées par Ac 3MO et Ac^2 MO HO et Ac MO 2HO.

On voit donc que pour fixer la formule d'un acide il faut examiner dans laquelle de ces trois classes il doit être rangé; car avant cet examen on ne peut savoir si les sels analysés appartiennent à la série qui contient le plus de base; et de plus, quand bien même ils lui appartiendraient, on devrait suivant les cas pour obtenir la formule de l'acide, multiplier l'équivalent obtenu par 1, 2 ou 3.

Pour se fixer sur ce potnt, il faut supposer successivement que l'acide appartient à chacune des classes, et essayer de former tous les sels qu'il doit produire d'après ces différentes hypothèses; il faut s'efforcer d'obtenir ces composés, cristallisés, bien définis, les dessécher et les analyser avec le plus grand soin. On ne pourra conclure avec sûreté qu'autant qu'on aura étudié un très grand nombre de sels différents, surtout lorsque les résultats conduisent à croire que l'acide est poly-basique; il faut alors obtenir des sèries aussi complètes que possible, car il arrive fort souvent que les acides mono-basiques donnent deux sels différents avec une ou même plusieurs bases. On ne peut se dissimuler qu'une telle recherche est délicate, très longue et même fastidieuse; il importe donc d'utiliser toutes les ressources qui peuvent la simplifier. Si l'acide est volatil, la densité de sa vapeur insuffisante à elle seule pour fixer l'équivalent, pourra du moins donner des indications propres à guider dans le travail sur les sels : on aura donc soin de la mesurer avant de commencer ce travail. Mais il existe un moyen d'une application à la fois plus générale et plus sure ; c'est l'étude des éthers. En effet dans les éthers neutres il n'y à jamais d'eau d'hydratation, d'après tous les exemples connus jusqu'à présent, l'analyse de l'éther neutre suffit donc pour fixer la composition en centièmes de l'acide anhydre, et présente par conséquent de l'avantage sur l'étude même des sels d'argent. De plus les éthers neutres ou acides correspondent toujours exactement aux séries de sels formées par les acides : l'examen de ces éthers, si l'on

s'en rapportait entièrement aux exemples connus jusqu'à présent pourrait donc remplacer entièrement les recherches si longues sur les séries de sels. On pouvait craindre autrefois des difficultés dans la préparation de ces corps; mais depuis quelques années, certains travaux parmi lesquels nous citerons ceux de M. de Mondésir, ont comblé une grande partie des lacunes qni existaient dans la série des éthers, accru les moyens de préparation et fourni de nouvelles preuves de la loi que nous venons de citer.

Toutefois nous pensons que pour plus de prudence, on fera bien de ne pas se borner à l'étude des composés éthérés, mais qu'il sera toujours très avantageux de chercher à les obtenir pour faciliter les études ultérieures sur les sels, et que la composition de ces éthers est un des meilleurs arguments sur lesquels on puisse s'appuyer pour classer les acides. Ces observations s'appliquent également aux amides neutres et aux amides acides, avec cette réserve toutefois que cette classe de corps étant jusqu'à présent moins nombreuse que celle des éthers, l'expérience n'a pas encore prononcé avec autant d'autorité.

Bases. Le moyen le plus important de déterminer l'équivalent des bases organiques est celui qui consiste dans l'analyse de leurs combinaisons avec les acides inorganiques; on peut ensuite se servir des densités de vapeur, puis de l'étude des corps dérivés. La recherche de ces équivalents est plus difficile que pour les acides, parce que les combinaisons des bases organiques avec les acides sont souvent mal définies; de plus, dans les sels des acides organiques le poids de la base est considérable, par rapport à celui de l'acide qui est la quantité inconnue, tandis que dans les sels des bases organiques, le poids de l'acide est assez faible par rapport à celui de la base; la plus petite erreur peut donc amener un changement dans la formnle presque toujours compliquée de l'alcali organique ; on ne saurait donc apporter dans l'analyse des soins trop minutieux.

On peut prendre un acide inorganique quelconque, mais le plus

souvent on se sert des acides sulfurique et chlorhydrique, en raison de leur facile détermination, au moyen des sels de baryte, ou d'argent.

On opère aussi avec avantage sur les composés que les chlorhydrates des bases organiques forment avec le bi-chlorure de platine.

Les calculs qui servent à déterminer l'équivalent au moyen des résultats de ces analyses sont semblables à ceux employés pour les acides organiques.

Il ne faut pas oublier que dans les combinaisons avec les oxacides, les bases organiques retiennent un équivalent d'eau, comme les sels ammoniacaux.

Corps neutres volatils. — Dans ce cas, c'est avant tout à la densité des vapeurs qu'il faut s'en rapporter, puis on peut recourir à l'étude des corps dérivés, et enfin aux combinaisons qui, dans ce cas, sont presque toujours en petit nombre et mal définies.

En général, les équivalents des corps analogues sont représentés par le même volume de vapeur : ce volume est presque toujours 2 ou 4 ; par conséquent, lors même que l'on ne peut se fonder sur des analogies positives, la détermination de la densité des vapeurs ne laissera plus d'indécision qu'entre deux formules double l'une de l'autre.

Il faut avoir soin de prendre autant que possible la densité des vapeurs à 50° au-dessus du point d'ébullition, et même à des températures successivement croissantes jusqu'à ce que, dans un intervalle de 50° à 60°, on obtienne des nombres tout-à-fait concordants.

Sans entrer dans une description détaillée des procédés, nous dirons seulement qu'il y en a deux principaux : le premier consiste à réduire en vapeur un poids connu du liquide P' et à mesurer le volume V de cette vapeur, la température T et la pression H. Appelons V' le volume de cette vapeur ramenée fictivement à la pression de 0,760 et à la température de 0°, on aura $V' = V \times \frac{1}{1 + 0{,}00367\,T} \times \frac{H}{760}$. il faut, pour avoir la densité de la vapeur, prendre

le rapport de son poids au poids d'un volume d'air V' à la même pression 0,760 et la température de 0°. Ce poids est égal V' × 1,2932 (V' étant un volume représenté en titres), la densité D est donc égale à $\frac{P'}{V'' \times 1,2932}$.

Ce premier procédé ne doit pas s'appliquer à des températures supérieures à 150° ou 175°.

Le second procédé, au contraire, peut s'appliquer à toutes les températures jusqu'à 500°, son principe consiste à prendre le poids d'un volume de vapeur à une température et à une pression connue. Pour obtenir ce résultat, on prend un ballon de 500 centimètres cubes environ, et l'on étire le col en pointe effilée et recourbée, on dessèche ce ballon avec soin par les procédés ordinaires, et si l'on veut obtenir beaucoup de précision, on peut même dessécher l'air qui le remplit, et dans le cas où l'air pourrait agir sur la vapeur dont il s'agit de prendre la densité, on remplirait ce ballon avec de l'acide carbonique également sec. Le ballon étant ainsi préparé, on le pèse, et on note à cet instant la température et la pression barométrique ; après cette pesée, on introduit dans le ballon environ 10 grammes de la substance qu'il s'agit de réduire en vapeur, puis au moyen d'appareils qui peuvent être très variés, on fixe ce ballon de manière à ce qu'il plonge entièrement dans un bain d'eau, de solution saline, de chlorure de calcium, d'huile ou enfin d'alliage, selon la température à laquelle on doit opérer; on chauffe ensuite le ballon progressivement, et lorsqu'on arrive à la température de l'ébullition du liquide, la vapeur s'échappe bientôt par la pointe effilée. D'après une observation faite précédemment, il faut encore élever la température de 40 ou 50 degrés au moins, avant de prendre la densité. Lorsqu'on approche de ce point, on ferme toutes les portes du fourneau, et on attend, en agitant le bain continuellement, que la température reste stationnaire. On ferme alors à la lampe la pointe effilée du ballon; on note la température et la pression atmosphérique, on retire le ballon et on le laisse refroi-

dir, et après l'avoir laissé refroidir, on le pèse de nouveau. Si on a opéré avec des thermomètres ordinaires et que la température se soit élevée notablement au-dessus de 100°, il faudra faire subir aux températures une correction, d'après les tables expérimentales qui présentent la comparaison entre ces thermomètres et les thermomètres à air.

Soit, P le poids obtenu pour le ballon plein d'air au commencement de l'opération, T la température et H la pression à ce même moment; soit P' le poids du ballon trouvé dans la dernière pesée, T' la température et H' la pression correspondante. Il faut pour obtenir la densité de la vapeur prendre le rapport entre les poids de volumes égaux de vapeur et d'air à la même température et à la même pression ; appelons V la capacité du ballon à la température de 0°, K étant le coefficient de dilatation moyenne du verre de 0° à T', le volume occupé par la vapeur à T' degrés était V (1 + K T'). Il s'agit maintenant de trouver le poids de cette vapeur. Or, P' représente le poids de cette vapeur, plus le poids du ballon ; on est donc amené à chercher le poids du ballon, plus celui de l'air qui le remplit; ce dernier peut se trouver par le calcul: appelons le p nous aurons $p = 1,2932 \times V \times \frac{1}{1+0,00367\,T} \times \frac{H}{760}$; le poids du ballon est donc égal à la différence des deux quantités connues, l'une par l'expérience directe, l'autre par le calcul, c'est-à-dire $P - p$ et le poids de la vapeur $P' - (P - p)$. Connaissant désormais le poids et le volume de la vapeur, il ne s'agit plus que de trouver le poids d'un volume d'air égal. V (1 + K T), à la même température T' et à la même pression P'; ce poids, d'après les règles connues, sera égal à $1,2932 \times V(1 + K\,T') \times \frac{1}{1+0,00367\,T'} \times \frac{H'}{760}$

Le rapport entre les deux poids représente la densité.

Il reste à indiquer comment on obtient le volume du ballon : pour cela on casse la pointe effilée sous le mercure qui pénètre dans le ballon et le remplit tout-à-fait, si l'air a été entièrement

expulsé par la vapeur : s'il était resté de l'air, on le ferait sortir et on le mesurerait avec soin dans une cloche graduée, son volume devant être déduit de celui de la vapeur avec les corrections convenables. En tout cas, le ballon ayant été rempli entièrement de mercure, on vide ce mercure dans un vase gradué qui donne la capacité du ballon à la température du mercure, et on peut le ramener à la température de 0° par des corrections connues.

La densité de la vapeur étant obtenue par un de ces deux procédés, on part des résultats de l'analyse élémentaire de la substance ou plutôt de la formule la plus simple qui puisse représenter ces résultats; on prend les densitées adoptés par les corps simples qui entrent dans cette formule, on les multiplie pour leurs exposants et on additionne; alors on compare les résultats obtenus avec la densité expérimentale, en se fondant sur ce qu'en général les équivalents doivent correspondre à deux ou quatre volumes de vapeur. On obtient ainsi le nombre par lequel il faut multiplier la formule la plus simple pour obtenir la véritable formule; et, sauf exception, on n'a à choisir qu'entre deux équivalents : les analogies, les substitutions, les corps dérivés peuvent seuls guider dans le choix.

Substances neutres fixes. — Pour les substances neutres et fixes, on s'appuie sur les combinaisons qu'elles peuvent former avec les corps dont l'équivalent est déjà connu; souvent aussi sur les dedoublements nets, et les formules des corps dérivés qui en résultent, et enfin rarement sur les substitutions.

La formule la plus simple qui puisse représenter l'analyse du sucre de canne cristallisé est $C^{12}H^{11}O^{11}$, en combinant ce sucre avec le protoxyde de plomb; on obtient un composé dont on détermine la formule d'après les méthodes déjà indiquées, et rejetant de cette formule les nombres fractionnaires d'équivalent on arrive à $C^{12}H^{9}O^{9}2PbO$ on voit donc que les deux équivalents de protoxyde de plomb ont remplacé deux équivalents d'eau.

Cette combinaison, ainsi que les combinaisons analogues, s'ac-

cordent donc avec la formule indiquée par l'analyse élémentaire du sucre cristallisé ; la transformation du sucre de canne en glucose et les autres transformations que subit le sucre; sans qu'on soit conduit à compliquer cette formule.



Vu bon à imprimer;

BERARD, *président.*